

福井大学審査
学位論文〔博士(工学)〕

マイクロスラリージェットエロージョン(MSE)試験法による
硬質薄膜の評価特性と装置開発に関する研究

2009年3月

松 原 亨

論文目次

第1章 緒論

- 1-1 本研究の背景
 - 1-1-1 硬質薄膜の製造法と用途
 - 1-1-2 硬質薄膜の評価と研究動向
 - 1-1-3 粒子エロージョン評価法がかかえる問題点
- 1-2 本研究の目的
- 1-3 本論文の構成

第2章 循環式 MSE 試験法による薄い硬質被膜の耐摩性の評価法

- 2-1 緒言
- 2-2 実験条件
 - 2-2-1 テスト装置と手順
 - 2-2-2 テスト材料
 - 2-2-2-1 基板材料
 - 2-2-2-2 皮膜材料
- 2-3 テスト結果と議論
 - 2-3-1 摩耗表面の観察
- 2-4 結論
- 参考文献

第3章 循環式 MSE 試験法による TiN 被膜の耐摩耗性の評価法

- 3-1 緒言
- 3-2 実験条件
 - 3-2-1 テスト装置および手順
 - 3-2-2 供試材料
 - 3-2-3 表面特性の計測法
- 3-3 実験結果及び考察
 - 3-3-1 TiN 被膜のモルフォロジーと硬さ

- 3-3-2 摩耗特性
- 3-3-3 摩耗表面の観察
- 3-3-4 表面モルフォロジーと摩耗率の関係
- 3-4 結論
- 参考文献

第4章 硬質薄膜の摩耗特性評価のためのマイクロスラリージェットエロージョン(MSE)試験法とその装置の開発

- 4-1 緒言
- 4-2 試験方法と供試材料
 - 4-2-1 ポット式 MSE 試験装置
 - 4-2-2 試験方法
 - 4-2-3 供試材料
- 4-3 実験結果および考察
 - 4-3-1 装置の特性
 - 4-3-1-1 ノズルの投射特性
 - 4-3-1-2 摩耗試験
 - 4-3-1-3 摩耗率の算出
 - 4-3-2 薄膜の摩耗試験
 - 4-3-3 循環式 MSE 試験との比較
- 4-4 結言
- 参考文献

第5章 硬質薄膜の微小領域試験可能な MSE 試験装置の開発と評価

- 5-1 緒言
- 5-2 試験方法と供試材料
 - 5-2-1 W ポット式 MSE 試験装置
 - 5-2-2 試験方法
 - 5-2-3 供試材料
- 5-3 実験結果及び考察

5-3-1 装置の特性

5-3-1-1 ノズルの投射特性

5-3-1-2 ノズルの摩耗特性

5-3-1-3 硬質薄膜の摩耗試験

5-3-1-4 超硬質薄膜の摩耗試験

5-4 結言

第 6 章 MSE 評価技術の特性と展望

6-1 摩耗量の尺度

6-2 成膜プロセス管理への摘要

6-3 評価装置の実用性

6-4 今後の展望

第 7 章 結論

第1章 緒論

1-1 本研究の背景

近年のもの作りは、薄膜プロセスを多用した商品、部品の生産が急速に伸びている。又、薄膜関係の研究開発は産業界のニーズもあり広範囲に活発に行われている。この様なもの作りへのニーズの理由を探ると、キーワードは軽薄短小、ダウンサイジング、高密度、高性能、高機能、省資源、省エネルギー、さらにユビキタスなどが浮かび上がってくる。現在実用化されている薄膜プロセスの種類と用途の概略を Fig.1-1 に示す。それぞれのプロセスが様々な用途に使用されており、技術的にも互いにクロスオーバーしていて、目的に合わせて選択使用されている。半導体分野では CVD^[1]、PVD^[2] とレジスト薄膜フィルム、薄膜塗布技術が使われており、最先端では L/S(ライン & スペース) $0.32\mu\text{m}$ ^[3] と超微細加工が実現していて、高密度、高性能超小型化が達成されている。MEMS^[4] も同様な技術を用いて加速度センサ等の超小型化に寄与している。

機能性薄膜プロセスにおいては古くからのめっきがある。防錆用途には主として金属表面に被膜され建築材料、機械部品器物に多用されている。色や質感を重要とするデザイン関係も重用されて同時に防錆機能も受け持っている。最近のめっき技術の向上に伴って、複合めっき^[5]、硬質めっき^[6]などがトライボ表面として利用されている。プリント配線板には導電回路として銅や銀や金の薄膜めっきが形成されている。CVD、PVD 法による機能性薄膜の応用として、極端な例として食器向けの TiN による黄金色^[7]や、ペットボトル内面 DLC コーティングに依る透湿防止膜^[8]などが代表例として挙げられる。また、切削工具刃物を中心として、長寿命、低 CO₂、高精度を目的に硬質薄膜をコーティングしたものが製造^[9]されている。その理由は、利用者側からの要求として、自動化の効果向上をねらった工具交換頻度の低減や、高速加工への対応、加工始めから終わりまでの高精度保障などが挙げられる。加えて、航空機エンジンを代表とする難加工材料への対応も求められている。この実現に向けて

工具提供側は硬質薄膜が要求達成の必須技術と位置付けている。求められる品質は単体材料では達成することが不可能で、母材と薄膜それぞれに技術の役割を分担させ、その複合としてのみ達成可能になると判断された結果である。しかし、これらの硬質薄膜は CVD、PVD 法で作成されているものが圧倒的に多いが、技術は未だ進化の途中である。

薄膜生成技術の進化には薄膜の評価技術が必要となる。限界設計技術、製造技術が求められる硬質薄膜の評価に寄与出来る評価技術の開発ニーズが、本研究の背景として存在している。加えて、限界評価技術の研究結果の応用として、他のさまざまな薄膜の評価にも寄与出来、産業の発展に資することも意図している。

1-1-1 硬質薄膜の製造法と用途

薄膜製造技術の全般的な分類を図 1-1 に示す^[10]。この分類は基板側から見て堆積法と侵入法に大別していて、ユニークで技術の全体を見やすく表現されている。これらの技術で工業的に限定した硬質薄膜の製造は PVD 法と CVD 法にほぼ絞られる。PVD と CVD の詳細な製造技術分類と用途を Fig.1-2 に示す^[11]。

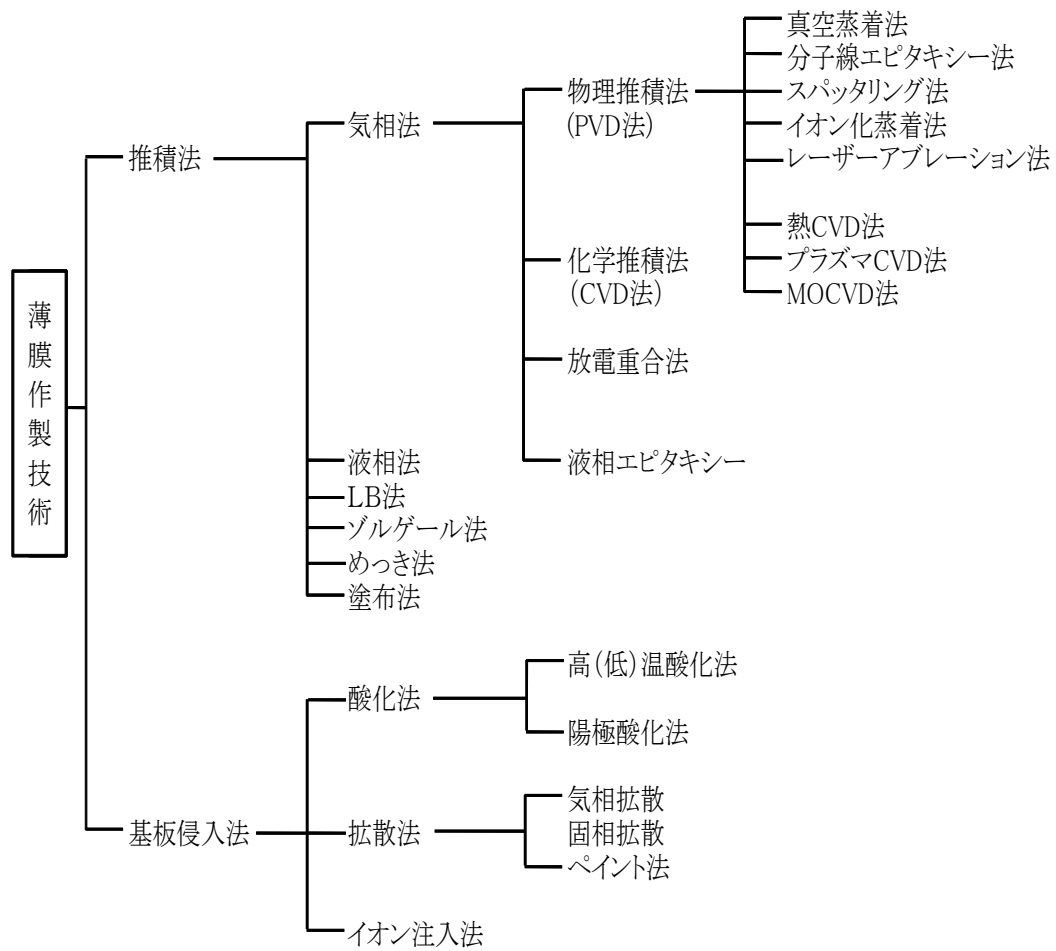


Fig.1-1 薄膜作製技術

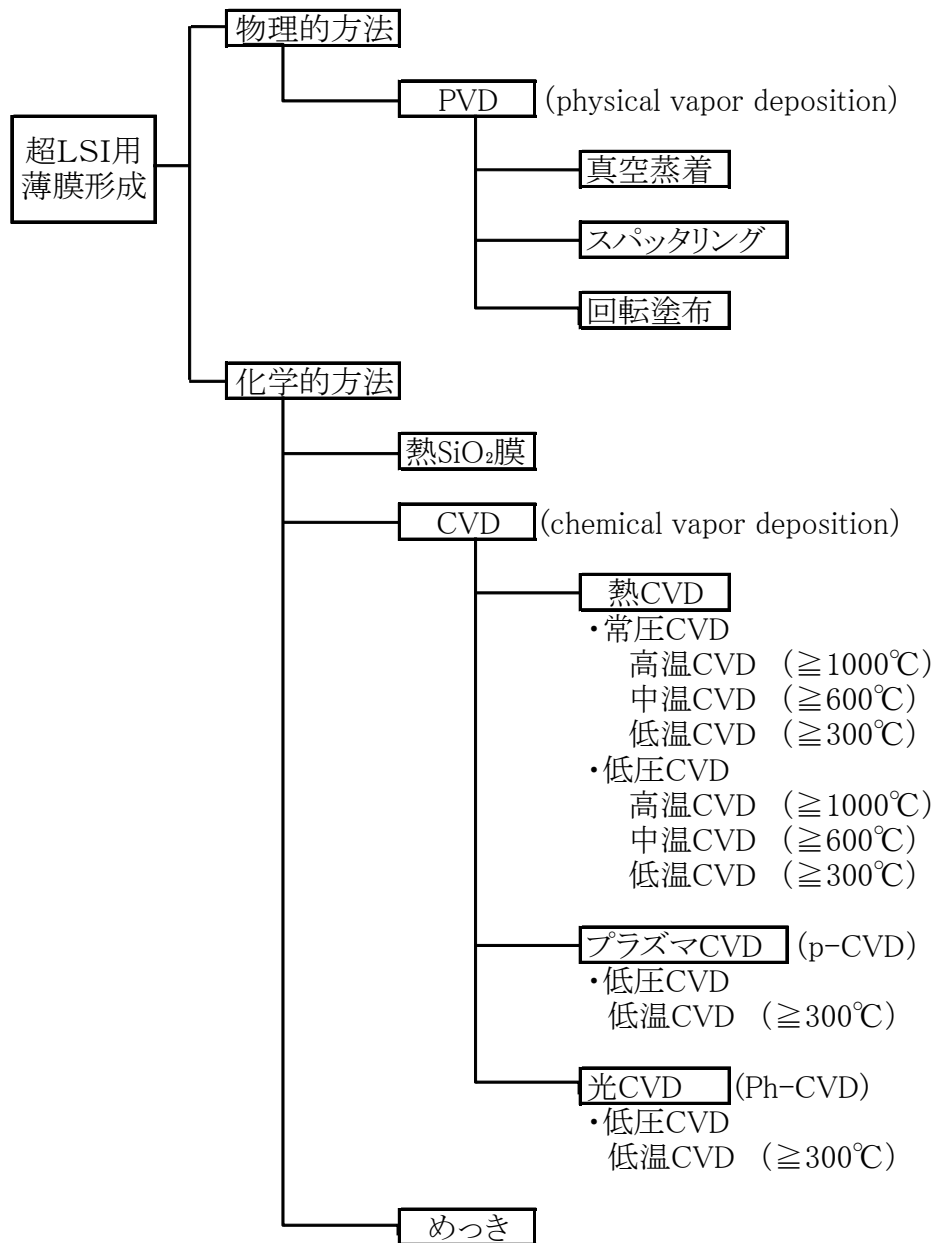


Fig.1-2 超 LSI 用 薄 膜 の 生 成 法

PVD 法は、ターゲットと呼ばれる固体原料に高エネルギーを照射し蒸発させ基板に膜状に凝着させる原理で成り立っており、合金や化合物などの多種多様な薄膜が生成出来、基板温度が低く設定出来る特徴をもっている。また排ガスの発生が少なく、環境に優しいプロセスであり、設備負荷が少ない特徴を併せもっている。

CVD 法は、ガス状の化合物を原料ソースとして高エネルギーなキャリアガスと反応、基板表面に化学反応によって薄膜を成長させる原理で成り立っており、PVD 法で生成可能な薄膜に加えて半導体や有機高分子など幅広く生成出来、かつ反応の制御範囲が広いことより、基板へのダメージが少ない特徴をもっている。また、制御性をさらに精密にすることで、欠陥の少ない高品位で超精密な薄膜が生成出来る特徴をもっている。

PVD・CVD 法で作成される硬質薄膜の期待・効果を用途別に列記してみる。金型分野における薄膜はキャビティ面が主な対象となり、離型性、キズ付防止、流動摩耗低減などの効果が求められている。切削工具分野は基板が高速度鋼や超硬が使われ、その表面に被覆することで、超高硬度、耐熱性、耐摩性、切欠防止特性（高靱性）、凝着防止特性などが求められている。自動車エンジン部品では、CO₂削減を目的に軽量化（ダウンサイジング）と動力損失低減のためにピストンリングやカムシャフトなどの表面に被覆され、耐高温特性、高面圧特性、低摩擦、長寿命が期待されている。電子部品はフィルム材料を大量に使用しているが、フィルム製造用ロールなどの表面に被覆することで長時間にわたる高精度な寸法安定性に効果を出している。

事例に挙げたような硬質薄膜は従来技術では達成不可能な機能や品質を達成し、低コストで製造技術に貢献していると同時にさらなる向上を求められている。硬質被膜の技術向上は、先にも述べた様に主な技術は PVD、CVD であるが、まだ緒に付いたばかりの技術であり、進化の可能性は大いに残されております期待されている。

る。このような被膜製造技術の向上に必要で重要なことの一つに被膜を評価する技術がある。バルクな材料の特性を評価する技術は、古くから多数あり、その応用された被膜評価技術は多数存在する。しかし、より薄い薄膜を本質的に精密に評価する技術は少ない。

1-1-2 硬質薄膜の評価と研究動向

硬質薄膜の評価方法は複数の文献にあり代表的なものとして機能性無機質膜の製造と応用^[12]が挙げられる。評価技術の大きくくりなカテゴリーとして「組成と構造」、「機械的特性」、「電気特性」、「耐食特性」、そして「光学特性」などがある。硬質薄膜の評価においては主に「組成と構造」と「機械的特性」にしばられる。

「組成と構造」での分析・評価では、材料の組成、化学結合状態、結晶の大きさ、配向性、電子解析像、格子構造そして膜厚などが得られる。利用される分析技術は X 線光電子分光、二次イオン質量分析、薄膜 X 線解析、透過電子顕微鏡、走査形電子顕微鏡などがある (Fig.1-3)。

「機械的特性」での分析・評価では、硬さ、ヤング率、摩擦係数、摩耗特性、密着力、内部応力などが得られる。利用される評価機器は、マイクロビッカース硬度計、超微小押込み硬さ試験機、マイクロクラッチ試験機、ピンオンデスクなどの摩擦・摩耗試験機そして粒子を用いた各種エロージョン試験機などがある (Fig.1-4)。

同様に物理的な特性としての表面性状評価では、触針式粗さ計や触針式表面形状測定器、光を用いたコンフォーカル型や干渉型表面形状測定器を使って分析・評価が行われている。

方 法 対 象	光学的									電氣的		電子解析と電子分光					イオン線		その他														
	目視	顕微鏡	偏光解析	反射吸収	光散乱	光伝導	フォトルミネッセンス	ラマン散乱	光音響分光	X線	蛍光X線	電気抵抗	ホール効果	容量法	電氣解析 H E D	電子顕微鏡 L E D	オージェ電子分光	電子損失分光	X M A	光電子分光	カソードルミネッセンス	二次イオン分光 (S I M S)	イオン散乱	イオン後方散乱	走査トンネル顕微鏡	原子間力顕微鏡	放射化分析	原子吸光分析	プラズマ発光分光	中性子線分析	メスバウア分光		
構 造																																	
膜 厚		○	○	○	○							○					○					○	○		○	○	○	○	○				
表面形態		○	○												○	○	○			○			○		○	○							
原始の並び方 (結晶性)						○					○	○			○	○	○	○				○	○								○		
(界面プロファイル)																	○				○											○	
(結合状態)					○																○		○	○	○						○		
組 成																																	
元素組成				○			○	○	○		○						○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○				
(不純物)				○		○	○					○	○	○			○				○	○											
電子的性質																																	
キャリア濃度					○		○		○	○		○	○	○																			
移動度												○																					
光学的性質																																	
光学定数				○	○																												
吸 収					○					○																							
発 光										○												○											
キャリアのエネルギー準位																																	
バンド構造					○		○	○					○												○								
不純物欠陥準位					○		○	○					○						○		○												
表面準位													○																				
機械的性質																																	
内部応力								○	○	○									○		○												

Fig.1-3 評価対象と方法

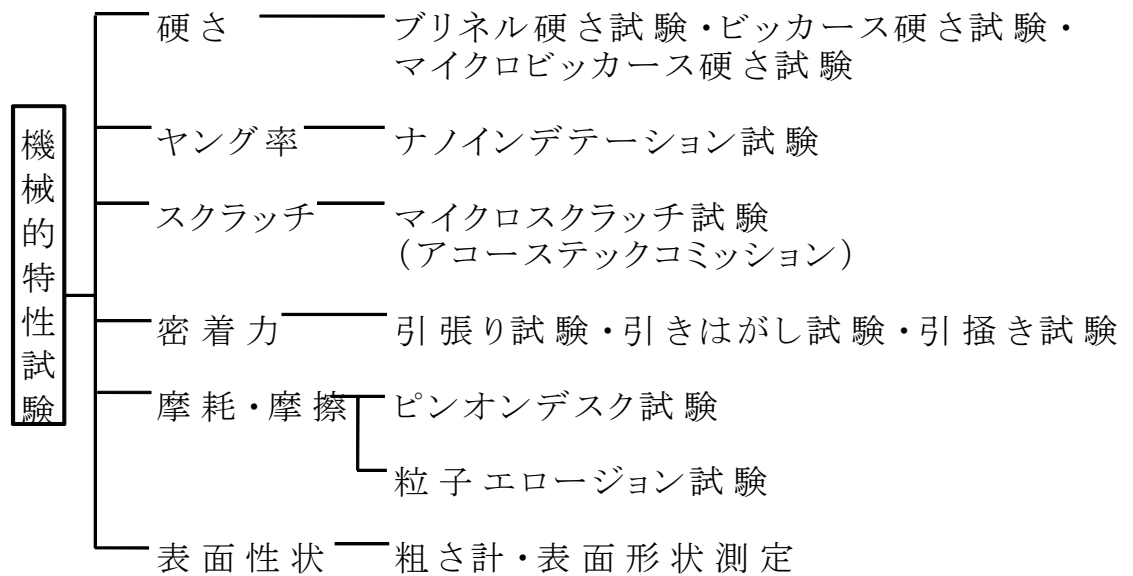


Fig.1-4 機械的特性試験

この様に薄膜の膜特性を特定するには多様な評価法を駆使しなければならない。薄膜は活発に開発・製造されているのにくらべて、その評価法の開発は後進的である。特に薄くなると基板の影響がさけられず膜の評価か、基板の評価かが判別出来なくなる問題点が指摘されている。加えて最近の硬質薄膜では、DLCを代表とするより硬くより薄い薄膜が開発・製造されている。これらの高硬度薄膜の機械的特性を精密に評価し特定しようとしたとき、従来評価法では被計測物と計測法の間に盾と矛の関係が生ずる事態となり問題となっている。例えば、硬さの計測では被計測膜が硬すぎて、計測圧子等の硬さでは正確な数値が示せない。摩耗の計測ではあまりにも時間がかかりすぎる。短時間にする目的で高負荷な摩耗試験をすると薄膜又は基板又は相手材の何を評価しているか解らないなどの具体的な問題が顕在化している。

これらの課題を解決する硬質薄膜の評価技術の一つとして、粒子に依るエロージョン試験法が提案され研究されている。この技術は被試験片の表面を硬質粒子に依り摩耗させその体積や深さを計測の単位として相対評価することで成り立っている。摩耗する方式は大別して二つあり、一つは被試験片と鋼体可動片との間に粒子を介在させ相対運動にて摩耗させる方法で、半遊離砥粒加工の応用技術である（Fig.1-5）。もう一つは、粒子を気体や液体で高速に加速し被試験面に衝突させて摩耗させる方法で、遊離砥粒加工の応用技術である（Fig.1-6）。これらの技術の特徴は粒子を介することで接触する面積を極小にすることが出来、低荷重で高面圧の負荷が可能であること、粒子を連続供給することで長時間一定の負荷が保障出来ることにある。これは、粒子一つ一つは低負荷微小領域をアタックするがその総量はきわめて多く、結果として摩耗速度を高速にすることが出来る（Fig.1-7）。

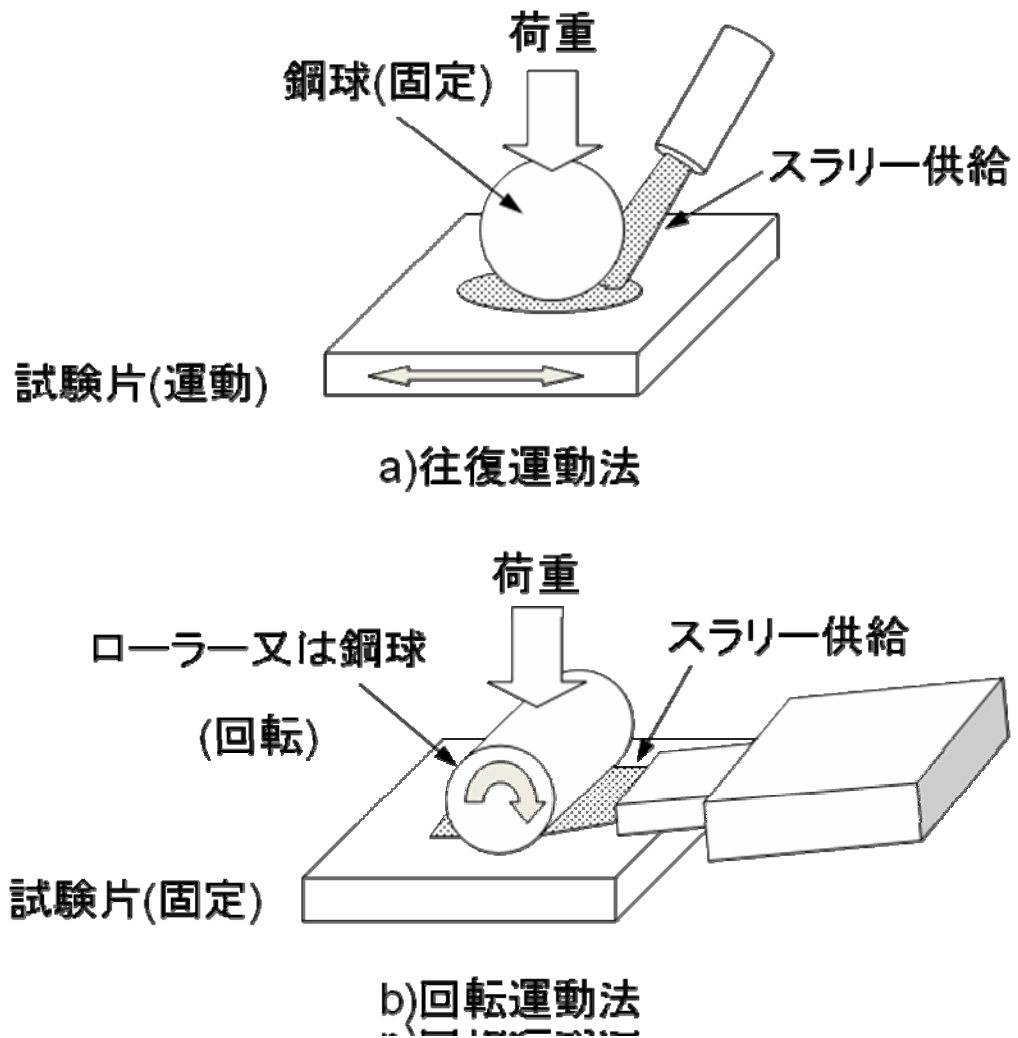


Fig.1-5 半遊離方式エロージョン法

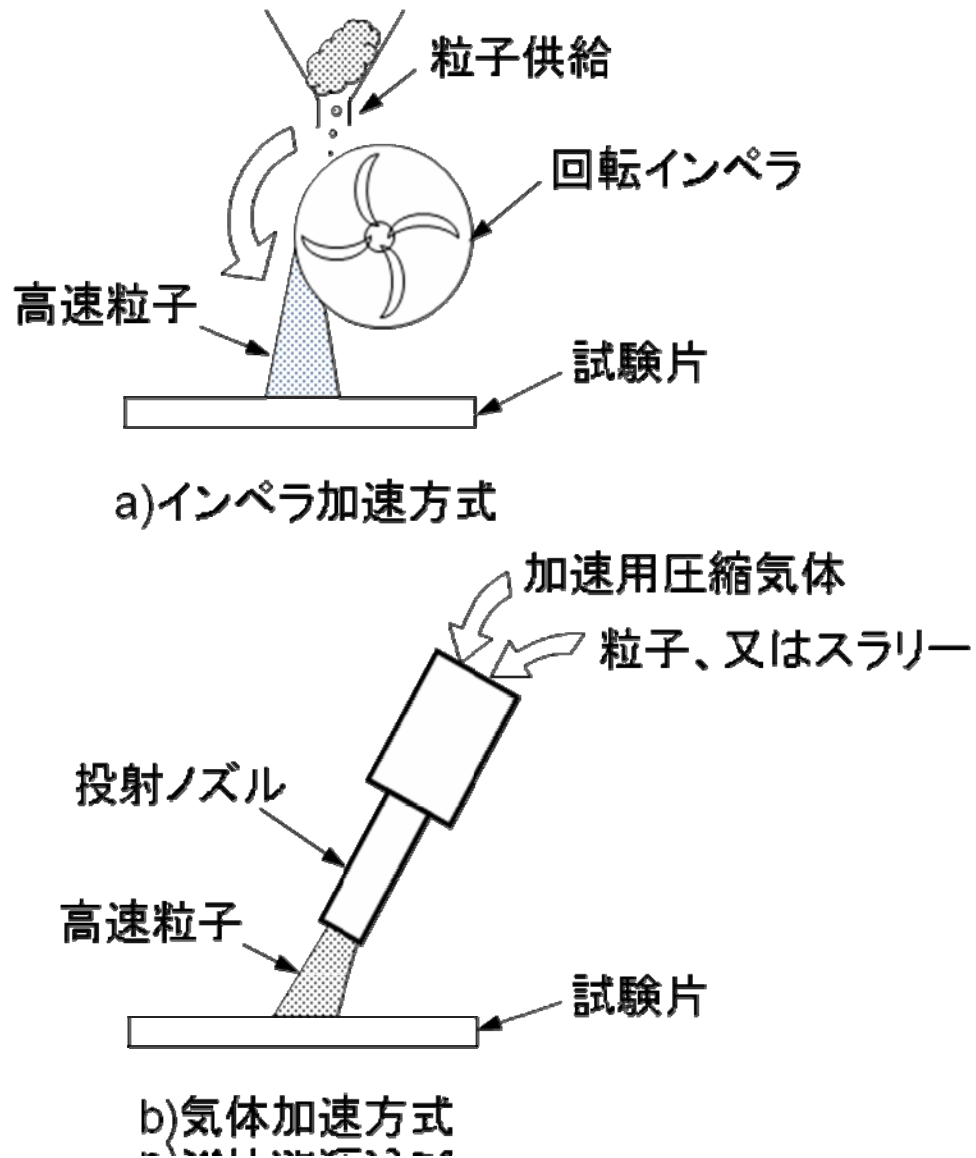


Fig.1-6 全遊離方式エロージョン法

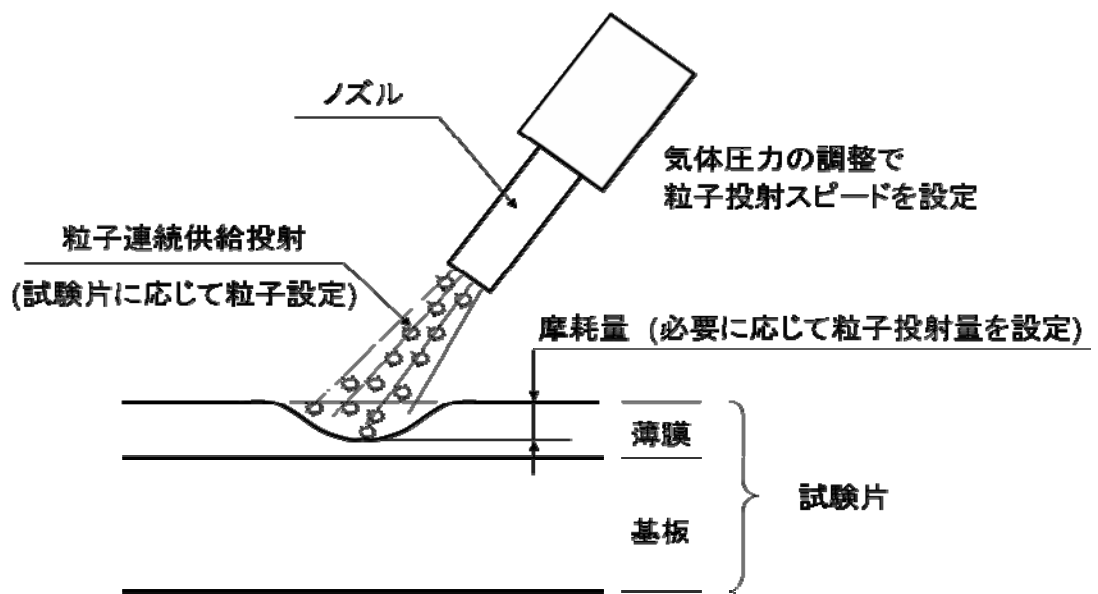


Fig.1-7 粒子エロージョンの摩耗原理

1-1-3 粒子エロージョン評価法がかかえる問題点

先にも述べた様に、硬質薄膜はニーズの高まりもあり急速に進化している。片や評価技術は後進的になっている感はいない。粒子エロージョン評価法においても同様に問題点をかかえている。

半遊離砥粒方式は CMP^[13]に代表される様にナノレベルの表面エロージョン除去が可能な技術であるが、投入エネルギーが粒子を介して特定表面への定量的な数値化が出来にくい。又、粒子サイズに分布があると一つ一つの粒子に加わる力がバラ付き均一なエロージョンの発生を保証できない。さらに剛体 2 平面の間に大きさの異なる粒子が押込まれると、大きな粒子に極大な負荷が発生し表面にスクラッチなどの現象が発生してしまう。さらに定盤となる平面が同時に摩耗してゆくなどの問題が挙げられる。

遊離砥粒方式の液体に依る加速をする方法では、例えばウォータージェット^[14]に代表される技術で微粒子を加速投射することが出来る。しかしその作用面における摩耗原理が粒子単独なのか水撃なのかキャビテーションなのか特定されていない。装置自体も高圧のポンプや配管が高コスト、頻繁なメンテナンスが必要なことから実用化されていない。

遊離砥粒方式のガス加速やインペラー加速をする方法はブラストやショット^[15]に代表される技術であり、一部は摩耗試験にも応用されている。この技術では比較的大きな粒子の加速は粒子自体の重量を利用して加速投射することが可能であるが、微粒子になると周辺の空気の抵抗にて減速してしまい衝突に必要な速度が得られない。図 1-5 に示す研究事例においてもこの方式の使用粒子は 50 μm 以上となっている。

一般的な硬質薄膜を基板に影響されず膜単体として評価するには、1 粒子の衝突時の摩耗深さを膜厚の 1/10～1/30 にする必要がある。仮に 2 μm の膜厚であれば単位アタック量は 200～70 ナノメートルにおさえる必要がある。この様なアタック深さを実現するために大

粒子の球でも可能であるが、衝突痕直下に深く残留応力や変形を残してしまう、すなわち、ピーニング^[16]現象になってしまい摩耗の評価技術として使えない。

以上のようなエロージョン評価法の問題点を解決して、産業界の役に立つ技術として提供することが本研究の課題である。

1-2 本研究の目的

遊離砥粒加工技術の一つにウェットブラスト^[17]技術がある。粒子と液体を混合してスラリーを作り、このスラリーをノズルより圧縮空気の膨張力を利用して高速で投射、被加工物の表面に衝突した力で表面物質を除去加工する技術である。この技術の歴史は定かでないが、工業的には約 60 年位前からイギリスで使われていて、現在産業界ではさまざまな所で利用^[18]されている。

この技術の特徴は、投射加工技術に分類される中で粒子と液体を混合したスラリーを用いていることにあり、具体的な特徴を下記に挙げる。

- 1) 液体に混合することで微粒子を簡易に取扱出来る。
- 2) スラリーの制御が液体制御と同様になり精密な制御が可能になる。
- 3) ノズルより噴射された、気体：液体：固体（粒子）の比はおよそ 10000：100：1 から 1000：100：10 であり液体自体が粒子（霧）状となっている。したがって衝突面圧力はウォータージェットに比較して小さい。
- 4) ノズルより噴射された粒子状の液体はその質量による慣性で拘束条件下での高速流れとなり、広がらず遠くまで固体粒子を飛翔させる。
- 5) 液体が被加工物表面を冷却し熱変質を起こさない。

このような特長の他に粉塵を発生させず使用環境がクリーンに保てるなどもある。

本研究では、この特徴あるウェットブラスト技術を基礎にエロージョン試験への応用可能性を追求した。特に硬質薄膜の評価分野において、前項で述べた様な問題があり、これらの解決と同時に新しい評価法の確立を目標とした。本研究の進め方は、微粒子を使ったエロージョン試験で硬質薄膜評価の可能性と有用性の調査をし、それを明らかにしたのち、評価装置の開発と実用性の検証をした。

以上の技術背景と評価の問題認識と研究の方向性に基づいて、本研究では、ウェットブラスト技術を使った新たな硬質薄膜の評価法の提案と実用に供する装置開発を行い、硬質薄膜の評価や開発そして製造技術の進化に寄与することを目的とする。

1-3 本論文の構成

本論文は6章で構成しており、構成の概略流れを Fig.1-8 に示す。

第1章は、緒論で本研究の背景や目的を述べる。

第2章は、循環式装置を使って微小粒子衝突でのエロージョン摩耗量がナノスケールレベルで起きていること、薄膜と基板の摩耗曲線が明確に分離判定出来、かつ薄膜と基板を連続したまま評価出来ること、最先端の実薄膜を使った摩耗ランキングが付けられるなどの結果について述べる。

第3章は、循環式装置を使って微小粒子でのエロージョン摩耗量が再現性良く迅速に評価出来ること、同一材質の薄膜のプロセス条件違いに依る品質の差を明確に評価出来ること、薄膜の結晶配向性と摩耗抵抗の関連性の可能性の結果について述べる。

第4章は、第2章、第3章の結果に基づいて新型のポット式装置を開発、マイクロスラリージェットエロージョン（MSE）法として提案、装置の基本的性能が精度良く再現性があること、摩耗率の単位を他のエロージョン方式と比較可能な投射粒子量当りの摩耗量を導き出せること、その摩耗率を使って従来の循環方式との整合や摩耗率ランキングに対応が取れた事の結果について述べる。

第5章は、微小領域の評価と超硬質薄膜の評価（長時間処理）と、試験動作の標準化を目的にさらなる新型のWポット式装置を開発、装置の基本的性能が精度良く再現性があること、新型ノズル $1 \times 1 \text{ mm}^2$ が従来ノズルと同等な性能をもち、かつ摩耗率計算が標準化出来たこと、超硬質薄膜の代表である DLC 膜の摩耗評価が出来たことの結果について述べる。

第6章は、第2章から第5章までの研究で得られた MSE 法に依る摩耗評価法と装置について総括するとともに、システムの可能性と応用性及び今後の展望と課題について述べる。

第7章は、結論である。

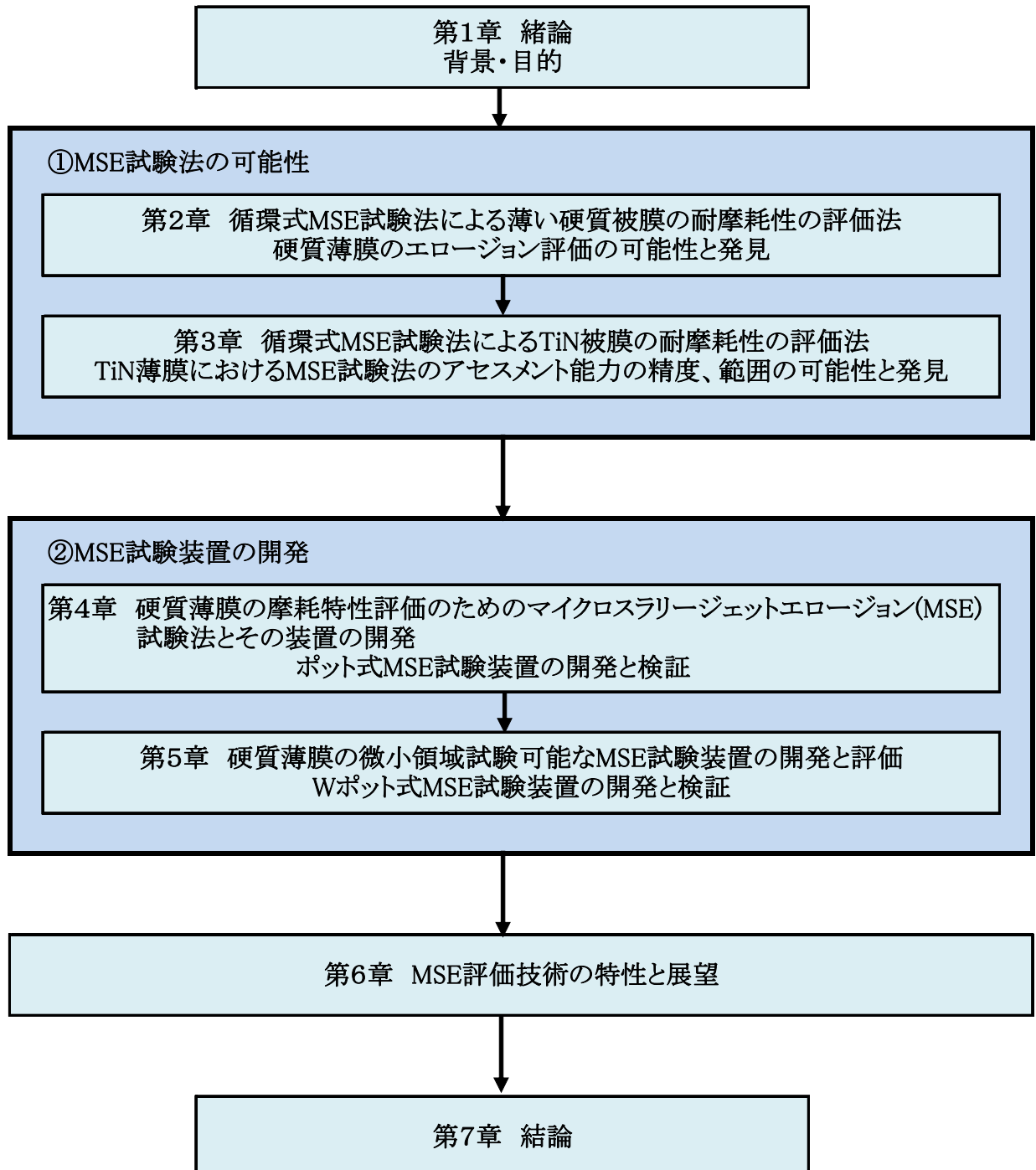


Fig.1-8 本研究の構成

参考文献

- [1] 薄膜作成応用ハンドブック 1995、(株)エヌ・ティー・エス
pp376-378
- [2] 同上 pp300-372
- [3] 週刊ナノテク 1298号 2007、(株)産業タイムス pp4-7
- [4] 週刊ナノテク 1309号 2007、(株)産業タイムス pp7-19
- [5] 次世代めっき技術、日刊工業新聞社 2004、電気鍍金研究会
pp26-35
- [6] 硬い表面 1998、槇書店、星野重夫 pp81-99
- [7] 薄膜作成応用ハンドブック 1995、(株)エヌ・ティー・エス
pp229-232
- [8] 日刊工業新聞 広がる表面膜技術 25.9-2008 p29
- [9] 月刊トライボロジーNo247.2008 新樹社 pp20-23
- [10] 薄膜作成応用ハンドブック 1995、(株)エヌ・ティー・エス、
pp4
- [11] 薄膜作成応用ハンドブック 1995、(株)エヌ・ティー・エス、
pp376
- [12] 上條榮治他：機能性無機膜の製造と応用 2006、(株)シーエム
シー出版 pp135-162
- [13] 加藤康司他：セラミックスのトライボロジー 2003、養賢堂
pp229-231
- [14] 八尋暉夫：ウォータージェット工法 1996、鹿島出版会 pp1-2
- [15] 飯田喜介他：金属疲労とショットピーニング 2004、現代工学
社 pp137-138
- [16] 飯田喜介他：金属疲労とショットピーニング 2004、現代工学
社 pp1-6
- [17] 角田光雄他：洗浄技術の展開 2007、(株)シーエムシー出版
pp179-199

- [18] 角田光雄他：洗浄技術の展開 2007、(株)シーエムシー出版
pp1

第2章 循環式MSE試験法による薄い硬質被膜の耐摩性の評価法

2-1 緒言

今日、単層や多層被膜は機械要素や切削工具、機械部品の転がり軸受、すべり軸受、シール、ピストン／シリンダーシステムやバルブなどのトライボロジー特性の向上をねらった使われ方が増加している [1,2]。

硬質薄膜のトライボロジー特性の評価法においても、いくつかの実験工学的技術が使われている。それはスクラッチ試験、研磨、浸食試験、摩擦摩耗試験である。被覆された部品の評価法として多目的で確実性のある技術の継続的開発は重要である。それは新しい被覆複合物や合成物のトライボロジー的評価や開発のためである。

I.M.Hutchings^[3]は被膜サンプルの固体粒子浸食試験法を発表している。M.Bromorkら^[4]は工具を対象としたPVD被膜のトライボロジー評価の方法として固体粒子浸食法を発表している。従来の粒子浸食試験である、ガスブラスト^[5]、遠心型^[6]やスラリー浸食試験^[7,8]は被膜の浸食耐久試験に使われている。これらは固体粒子径の比較的大きなサイズのものが投射される。またそれは被膜厚さよりも大きい粒子径の場合が多い。表面の不均質・不規則性のあるものや短時間試験によって引き起こされる硬質薄膜評価の失敗は被膜厚さよりも大きな粒子での高い摩耗速度に依って起きる。またこれらの技術は、目的物の小さな領域に焦点を絞って小さな固体粒子を衝突させることが困難である。したがって粒子浸食を被膜固有の特性評価の試験とするためには、この様な粒子浸食試験法では、1個の粒子の衝突によって生じる最大深さを被膜の厚さに関係しないほど小さくする必要がある。

本章では、新方式のスラリージェットを用いた試験法を提案する。それは単層、多層にPVDコーティングされた被膜の摩耗特性を迅速に評価する手段として、投射面積が小さいスラリージェットを使った固体粒子衝突試験である。本研究でのPVD被膜は高速度鋼（HSS）

基板（ $20\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ）上に成膜された TiN、TiN/NbN、TiN/TaN、TiN/CrN、TiN/TiAlN である。耐エロージョンランキン
グはスクラッチ試験で得られる臨界荷重や硬さなどの機械的特性と
の関連を考察した。これらの結果より、本試験法は被膜材料のスク
リーニング試験として有用であることが明らかになった。

2-2 実験条件

2-2-1 テスト装置と手順

Fig.2-1 に試験装置の模式図を示す。これは試料ホルダー、タンク、固体粒子と液体を混合する攪拌器、液体を吐出するノズル、圧縮空気を調整するレギュレーター、液体の流れを ON-OFF 制御するためのタイマー付電磁弁で構成されている。タンクより吸引された固体粒子を含む水（以下スラリー）の流れはノズル内で圧縮空気と混合され、スラリージェットとなって大気中に高速で吐出される。ノズル断面は 3mm 口で、平板試料に正方形の摩耗痕を生じさせる。スラリージェットの速度は圧縮空気圧力で調節されるが、その速度は計測されていない。本装置での 0.5MPa の圧力の場合の最高流速は、ノズル出口におけるダブルデスク法^[9]で 100m/s 以上と推定される。試料表面とスラリージェットの衝突角度は試料台を傾斜させることにより 15° より 90° まで変える事が出来る。本試験では衝突角度 90° を用いた。供試被膜材料はノズル端より 10mm の距離に固定される。試験液体は浸食用粒子として粒径分布 0.5~2.5 μm で平均粒子径 1.2 μm の不定形アルミナ粒子を混ぜた水道水である。アルミナ粒子の硬度は 1800~2000HV^[10]である。アルミナ粒子は 2リットルの水道水に 3mass% 混在させた。すなわちアルミナ粒子濃度はタンク内で 3mass% であり、そのスラリーは室温に保持される。

試験後の被膜の摩耗量は精密天秤で計量できないほど非常に小さい。そこで、表面よりの摩耗量をほぼ正方形の摩耗痕の中心線に沿って触針式表面粗さ計で計測した。また、摩耗メカニズムを明らかにするため、摩耗表面を AFM、SEM にて観察した。

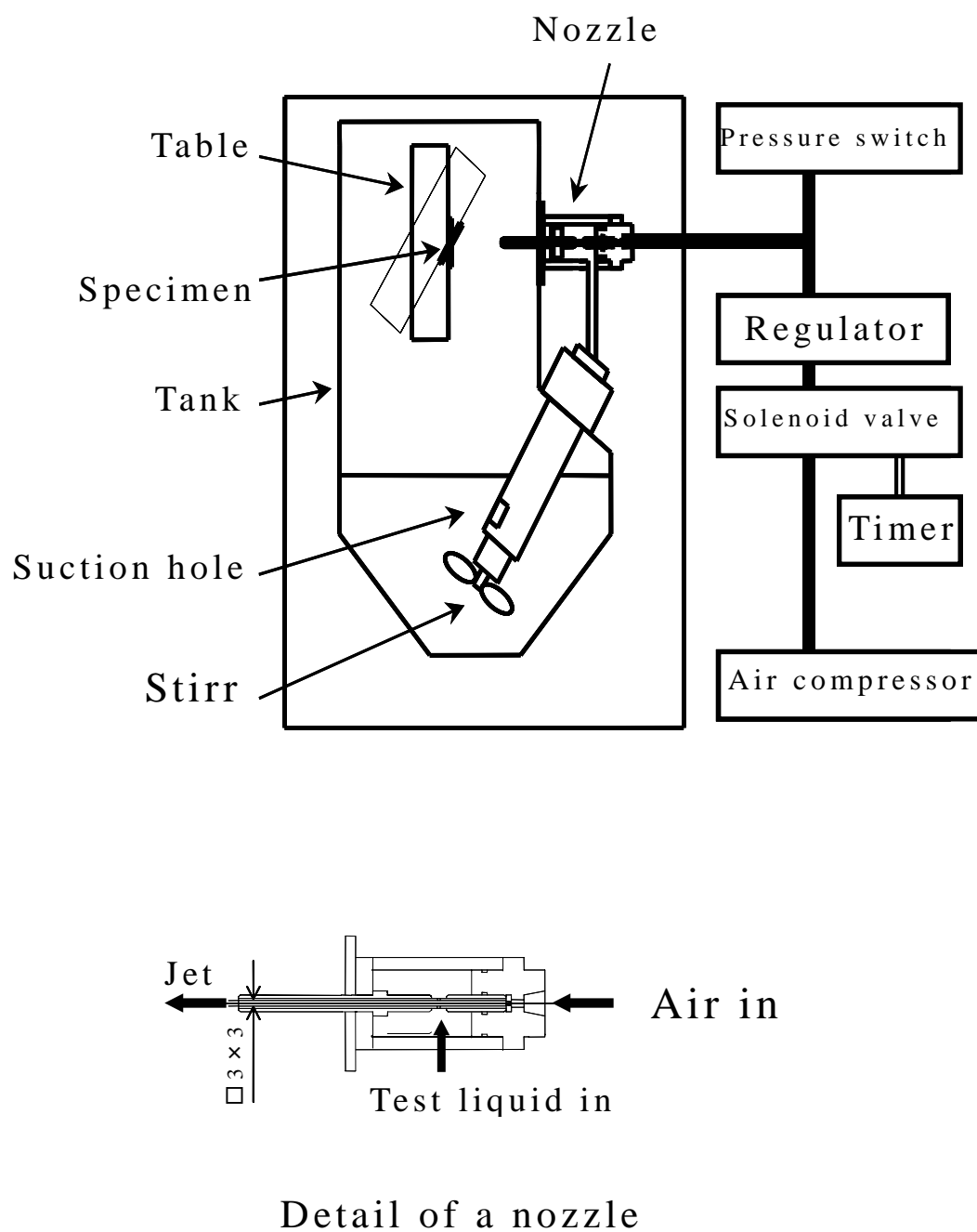


Fig. 2-1 Schematic view of the slurry jet tester. The insert shows detail of the nozzle.

2-2-2 テスト材料

2-2-2-1 基板材料

基板材料は、粉末冶金（PM）HSS 化学成分（mass%）1.3C、4.2Cr、5.0Mo、6.4W、3.1Vそして8.5Coが使われた。これは1180℃でオーステナイト化し、その後560℃ 1Hrで3回熱処理し、その結果主な炭素量分布は13%で硬度は9.2GPaである。全ての基板は鏡面仕上げされ、算術平均粗さ（Ra）は5nmであった。被膜前のHSSの基板も参照材料として試験に供した。

2-2-2-2 被膜材料

被膜材料とその特性をTable2-1に示す。最初の4つは試作的被膜で、最後のものは実用化されている。TiNは単層構造で、それ以外の供試被膜は2種類の異なる化合物が交互に積層成膜された多層構造である。

被膜の厚さはSEMの断面観察で測定した結果2.5～4.4μmであった。

個々の被膜厚さが0.01/0.005μmの厚さで多層被膜した試料は個々の膜厚が厚く積層されたTiN/ TiAlN（21GPa）や単層のTiN（21GPa）よりも硬いことがわかる。全ての被膜の表面粗さは基板（Ra60～250nm）よりも大きくなる。

Table 2-1 Coating materials and their properties

Coating	Deposition technique	Coating structure	Coating thickness (μm)	Individual layer thickness (μm)	Hardness HV _{0.050} (Gpa)	Ra (nm)	Critical normal load (N)
TiN	REB	Homogenous	2.8±0.2	–	21±1	100±30	50±10
TiN/TaN	REB/RMS	Multilayered	3.2±0.2	0.01/0.005	39±4	110±50	53±7
TiN/CrN	REB/RMS	Multilayered	3.7±0.3	0.01/0.005	24±1	170±80	36±4
TiN/NbN	REB/RMS	Multilayered	2.8±0.3	0.01/0.005	38±2	160±40	40±5
TiN/TiAlN	RAE	Multilayered	4.1±0.3	0.1/0.1	21±1	220±60	40±20

REB: reactive electron beam evaporation

RMS: reactive dc magnetron sputtering

RAE: reactive arc evaporation

被覆部品の重要な特性は基板と被膜の密着強度である。従来型のスクラッチ試験は、ロックウェルダイヤモンドスタイラス（先端 $R200\mu\text{m}$ ）で負荷荷重を連続的に増加させる方法で行った。全ての被膜試料について荷重負荷速度は 10N/min 、走査速度は 1mm/min とした。

臨界荷重（ $F_{n,c}$ ）すなわち被膜破壊荷重はスクラッチ行程の間、摩擦荷重の急な立ち上がりや、アコーステックエミッション（AE）の変化から判定した。臨界荷重は、TiN/TaN、TiN、TiN/NbN と TiN/ TiAlN そして TiN/CrN の順に低下した（Table2-1）。臨界荷重で TiN/CrN と TiN ではスクラッチの縁に小さな付着痕跡が見られた。TiN/NbN と TiN/TaN では臨界荷重は半円形の付着痕跡の破壊片と対応している。これは脆性材料特有のものである。臨界荷重より高い荷重において TiN/NbN、TiN/TaN は基板が露出している部分も見られた。

2-3 実験結果及び考察

Fig.2-2に試験時間に伴うTiNの摩耗痕の深さ形状の変化を示す。21分までは被膜摩耗は徐々に平滑面を形成しながら進行する。その後被膜は貫通し、基板の厳しい損傷が始まる。各試験間での試験前の基準表面と摩耗された面との最大深さ部の距離を摩耗深さとして計測した。

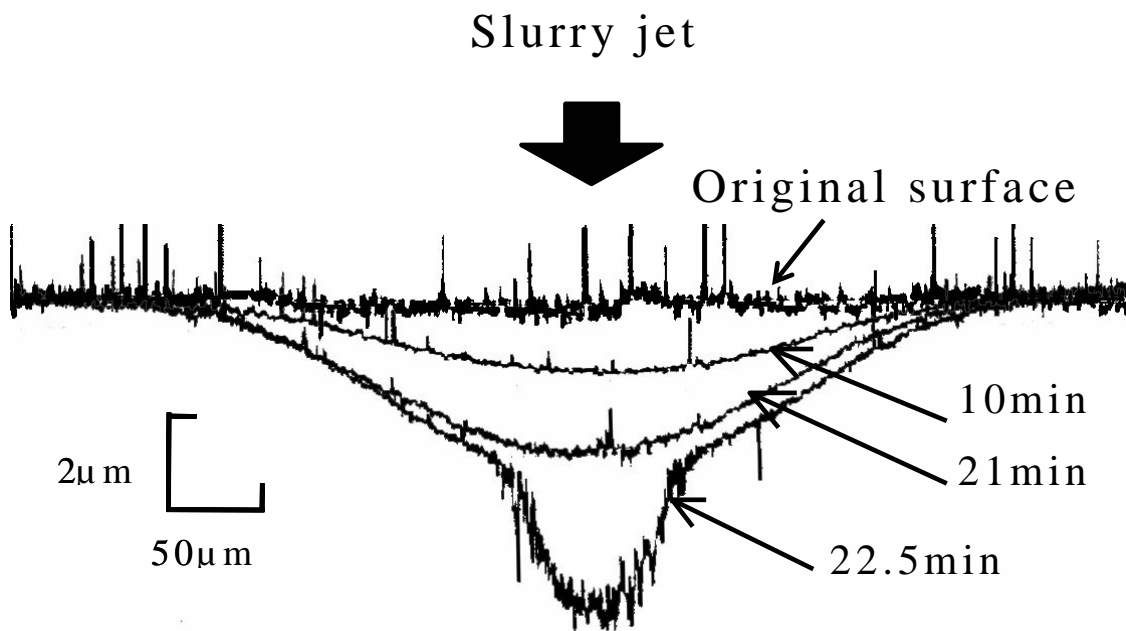


Fig. 2-2 Surface profiles along the centerline of the square erosion scar of the TiN coating after various test duration.

図 2-3 に TiN と基板の HSS の試験時間に伴う摩耗深さの変化曲線を示す。TiN は HSS よりも耐摩耗性がよいことがわかる。TiN では摩耗深さは被膜が貫通するまではゆるやかな傾斜で直線的に増加し、約 21 分後から突然に急増する。被膜の摩耗曲線の初期部の傾

斜を最小 2 乗法で計算し、本研究では被膜摩耗率と定義した。

被膜貫通の推定時間 t_p は初期摩耗曲線の延長と計測された被膜厚さとの交点までの時間で推測される。一方、被膜下の基板材料の摩耗曲線は高い傾斜の直線で描かれる。被膜と基板の両摩耗曲線の交点の時間は被膜の実験的貫通時間 t_e として示される (Fig.2-3)。TiN の摩耗曲線での高い傾斜の直線の傾きは基板のみでのそれとほぼ一致している。また t_p と t_e はそれぞれ 20.7、21.1 分となり、ほぼ同じになることがわかる。

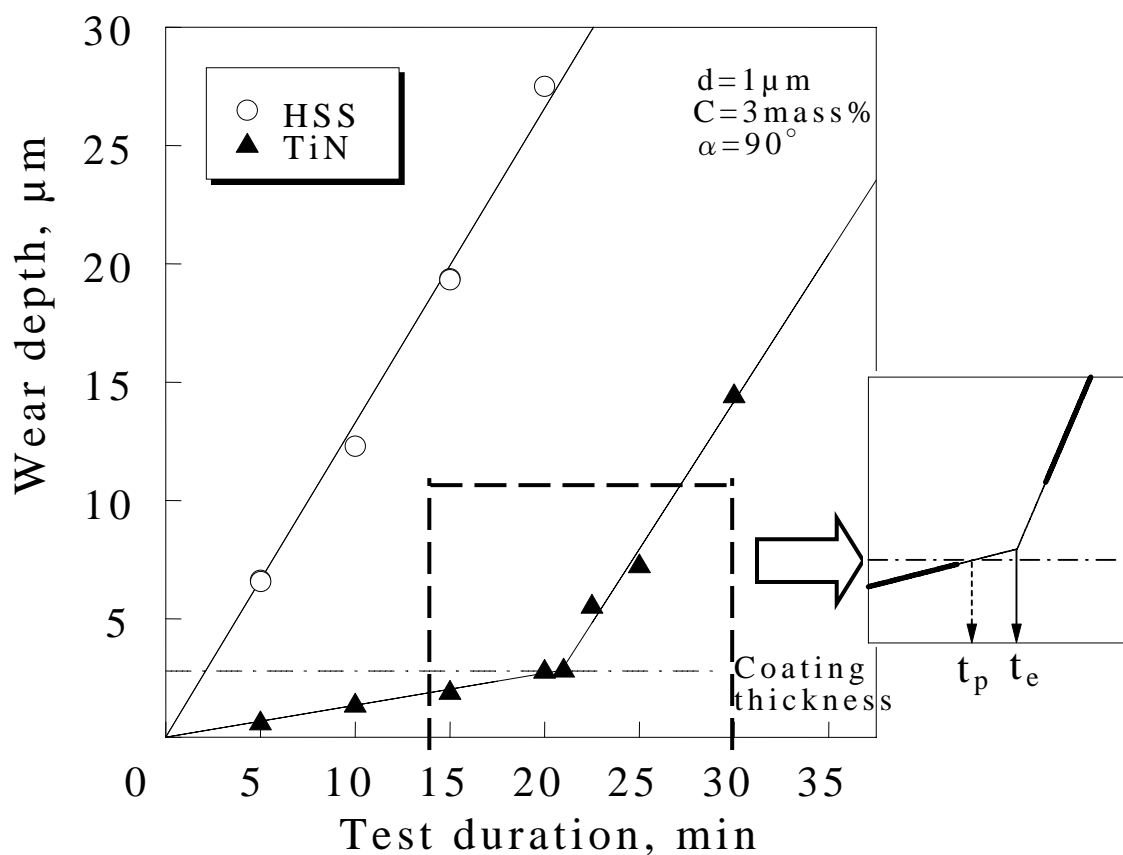


Fig. 2-3 Maximum crater depth of the substrate (HSS) and the TiN coating as a function of test duration.

TiN の摩耗率の再現性を確認するために 15 分間の摩耗試験をさらに 4 回行い、結果を Fig.2-4 に示す。5 回の試験の平均値と標準偏差はそれぞれ 0.136、0.0065 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。これらの相対的誤差の値は 4.8% であった。したがって、本実験は高い再現性を有することがわかる。

全ての被膜の摩耗曲線を Fig.2-5 に示す。被膜の特性の違いが明確に摩耗曲線の傾斜の差となって示されている。しかも摩耗曲線の一般的形状は同一である。加えて Fig.2-6 に見られる様に全ての被膜の t_p と t_e は完全な一致が見られる。これは本実験が基板に左右されず薄い硬質被膜の摩耗率や耐久性を判断出来る事を意味している。これは本研究で提案した評価試験方法を用いることの優位点であり、本研究はさまざまな膜の耐摩耗性の正確な比較を可能にする。摩耗率は TiN/CrN、TiN/TaN、TiN/NbN、TiN/ TiAlN、TiN の順に下がっていくことが明らかになった (Fig.2-7)。

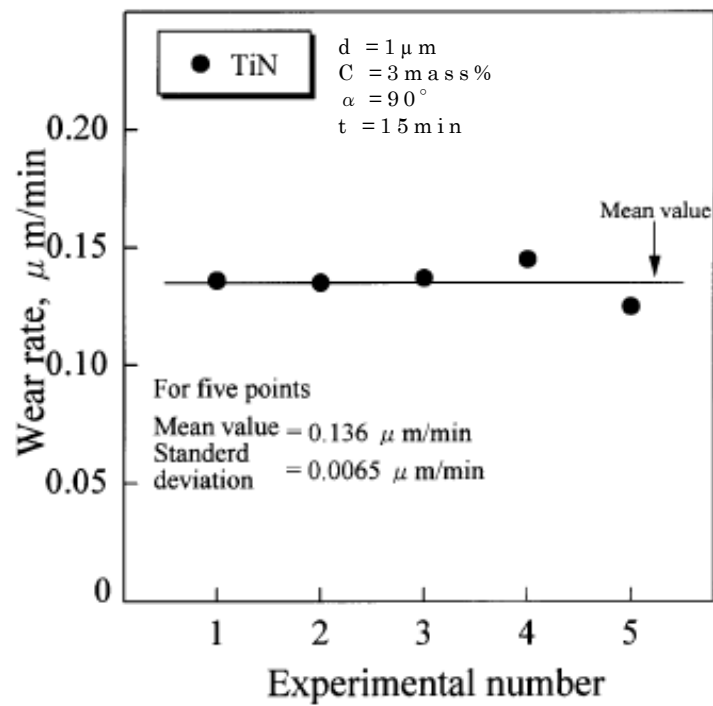


Fig. 2-4 Reproducibility of the wear rate for the TiN coating.

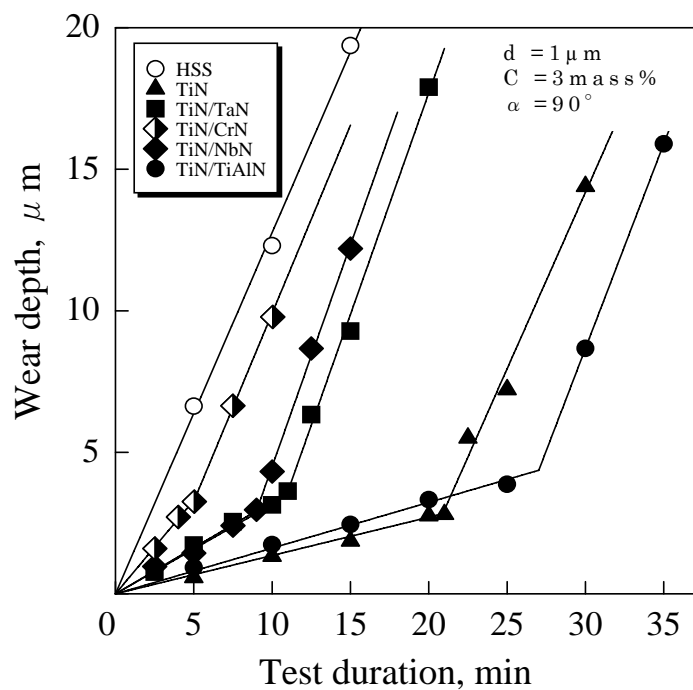


Fig.2-5 Wear depth vs. time for all coatings.

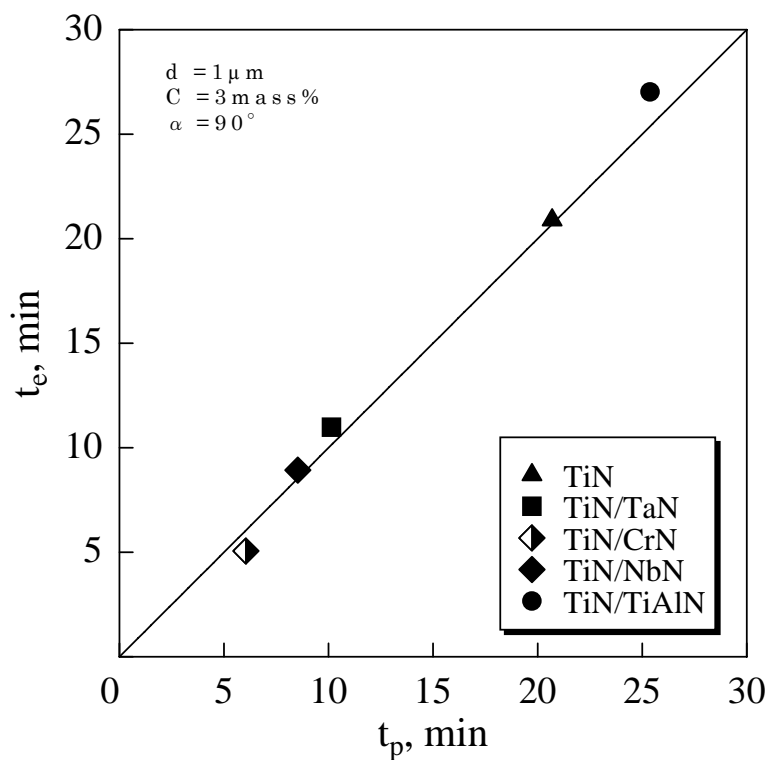


Fig. 2-6 Relation between the experimental time for coating penetration t_e and the presumptive time for coating penetration t_p .

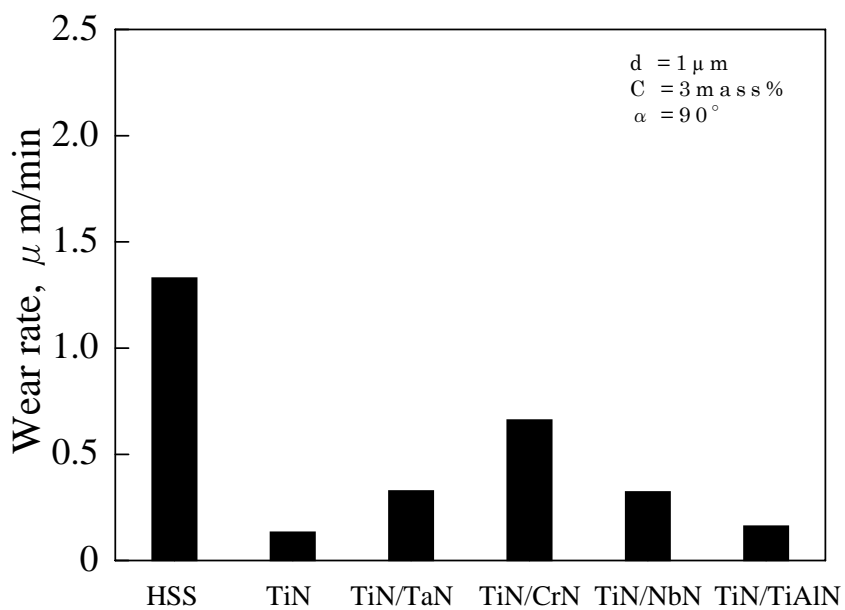


Fig. 2-7 Wear rates for all coatings.

2-3-1 摩耗表面の観察

Fig.2-8 (a)、(b)、(c) にそれぞれ基板、TiN、TiN/CrN の摩耗面の代表的 SEM 写真を示す。炭化物が突起状に分布した特長的パターンが HSS に見られる。この表面の凸凹は合金中の基材部と炭化物部の摩耗抵抗差があり基材部がより多く摩耗したことを示しているが、非常に均一でおだやかである。被膜においては徐々に摩耗し、やがて基板が露出した基板試料の摩耗表面としての特長的な表面が表れる (Fig.2-8b,c)。TiN では摩耗表面全体に基板がわずかに出現した状態でスムーズな表面が形成されている。TiN/CrN では TiN に比較して非常になめらかな表面が形成され、基板への初期貫通は局部的である。一般的な固体粒子浸食表面の典型である切削痕やき裂^[11]は被膜から基板までの間に観察されない。これは非常に小さな投射粒子から繰り返しアタックされることで材料は非常に小さな片状に剥離されるためと考えられる。

摩耗表面のマイクログラフィは AFM に依り測定された (Fig.2-9)。TiN の初期表面は成膜プロセスで作られた通常の粗さ範囲であった。初期表面の高い部分は選択的に摩耗され、均一になめらかな表面が形成される (Fig.2-9b)。

全ての実験した被膜は TiN のそれと同様になめらかな表面が観察される (Fig.2-9c~f)。被膜の摩耗面の最大高さ粗さ (R_z) の測定結果を Fig.2-10 に示す。全ての被膜において、表面粗さは試験開始直後に急速に低下し、5 分以内で $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ オーダーの定常値となる。単層 TiN や薄層厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の多層 TiN/ TiAlN は $0.01/0.005$ 薄層の多層被膜 (TiN/NbN、TiN/TaN、TiN/CrN) と比較して最大高さ粗さ (R_z) が大きくなる。これらの測定結果は摩耗粉の大きさが $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ オーダーであることを示唆する。

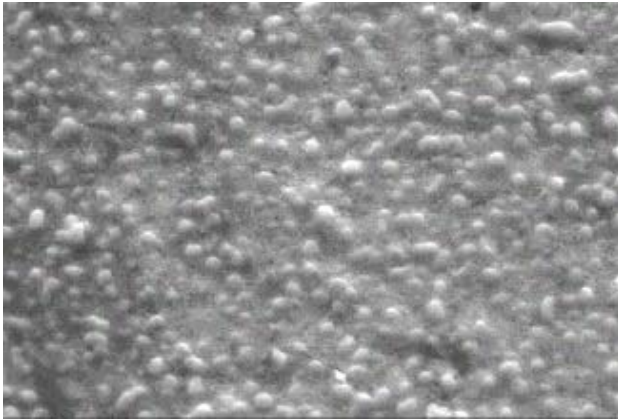
被膜の摩耗率は被膜の硬さに対して単純な関係を示さない (Fig.2-11)。単層 TiN や TiN/ TiAlN 多層膜はそれらの硬度から期待された摩耗率より低い摩耗率であることがわかった。

M.Nordin ら^[12]は SiC 粒子 (20~30 μm 径) に依る浸食で TiN/TaN 多層被膜が高い耐摩耗性であることを報告している。このことから被膜内で異種の薄膜間の界面の多い方がより耐摩耗性を示すと考えられた。単層被膜に比較して衝突エネルギーの大半は摩耗き裂がジグザグに進展することに消費され、摩耗粉の脱落に使われる衝撃エネルギーが少ないことに依ると考えられる。

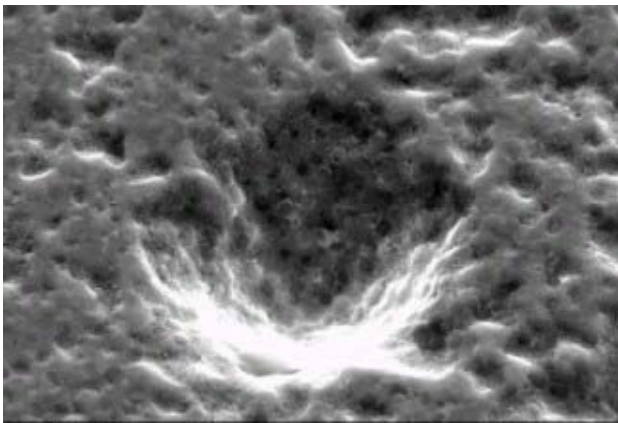
他方、本研究では、単層 TiN や厚い層間被膜 (TiN/ TiAlN) は薄い多層被膜よりも高い耐摩耗性が観察された。

この予期しない結果の理由は、非常に小さなスケールの表面の脱落によるものと考えられる。このような摩耗粉の形成に参与するき裂は非常に微小であり薄層間の大きさと同じオーダーと考えられる。そのため、多層膜はき裂が偏向して進展することによる被膜強度の向上よりも、欠陥として作用するので、投射粒子に依る剥離までにき裂はより深く大きく成長することになり、結果として脱落する摩耗粉は大きく、それと相関して摩耗面の表面粗さも大きくなる。しかしこれらを実証するためにはさらに試験が必要である。

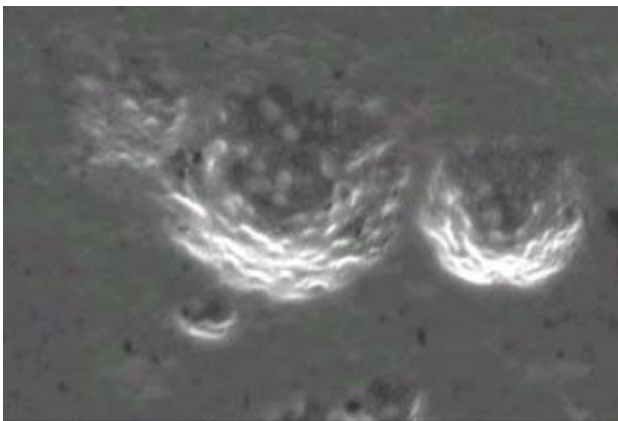
被膜の摩耗率とスクラッチ試験に依る臨界荷重との間には相関が見られない (Fig.2-12)。これは非常に小さなスケールでの摩耗が発生していたため、基板材料の影響がないことを示唆している。



(a) Substrate material (HSS) 10min



(b) TiN 25min



(c) TiN/CrN 5min

10 μm

Fig. 2-8 Representative SEM photographs of the worn surface of eroded substrate material (HSS)(a), TiN(b) and TiN/CrN(c)

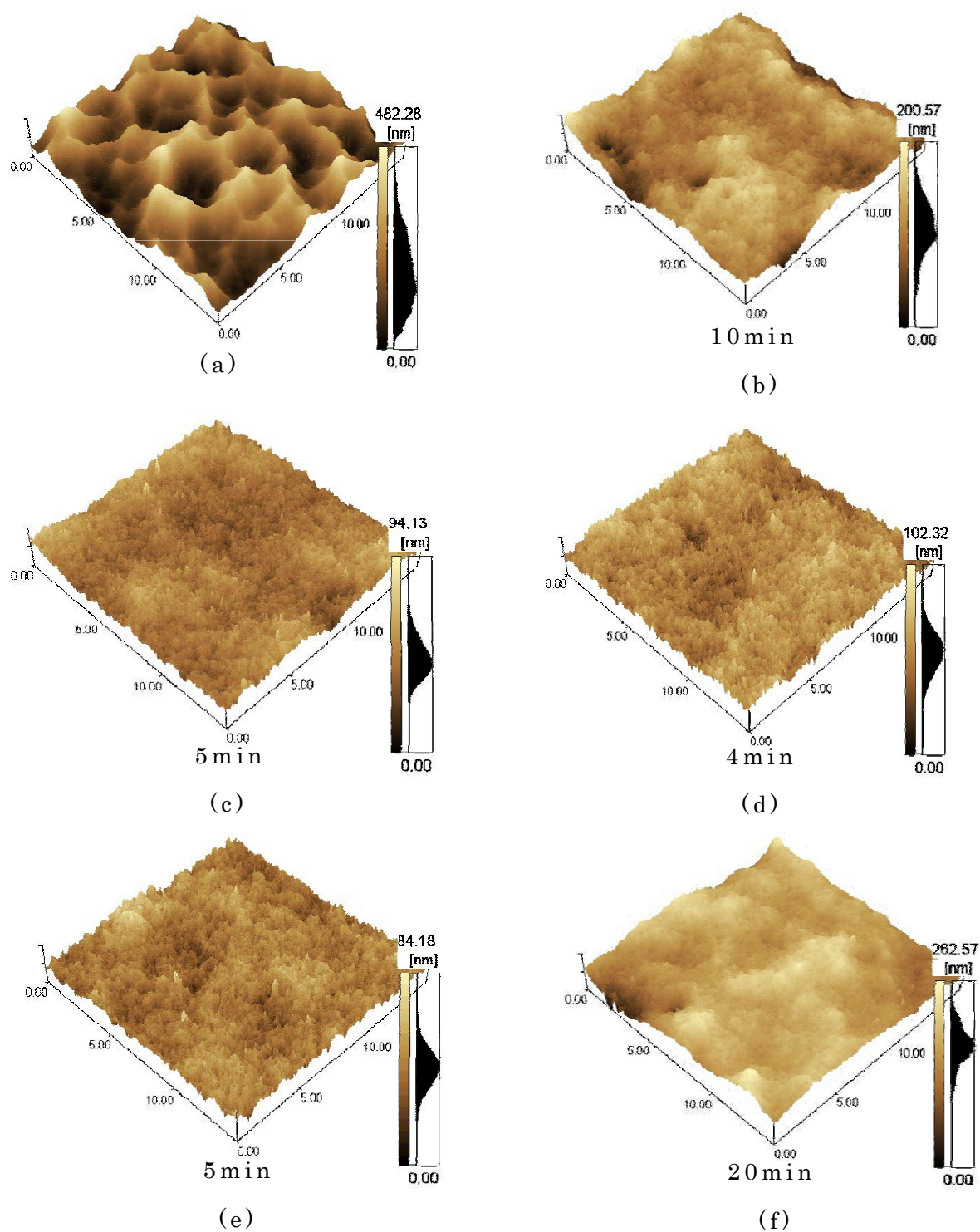


Fig. 2-9 Typical micro-topographies (AFM) of the coating surfaces: (a)original surface of TiN; (b)-(f) eroded surfaces of TiN, TiN/TaN, TiN/CrN, TiN/NbN and TiN/ TiAlN, respectively.

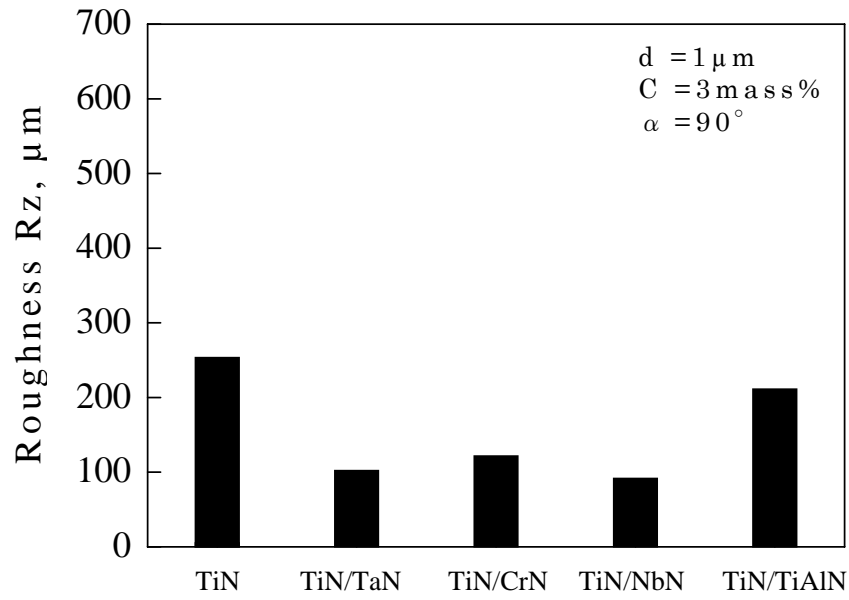


Fig. 2-10 Equilibrium maximum peak-to-valley roughness (R_z) for all coatings.

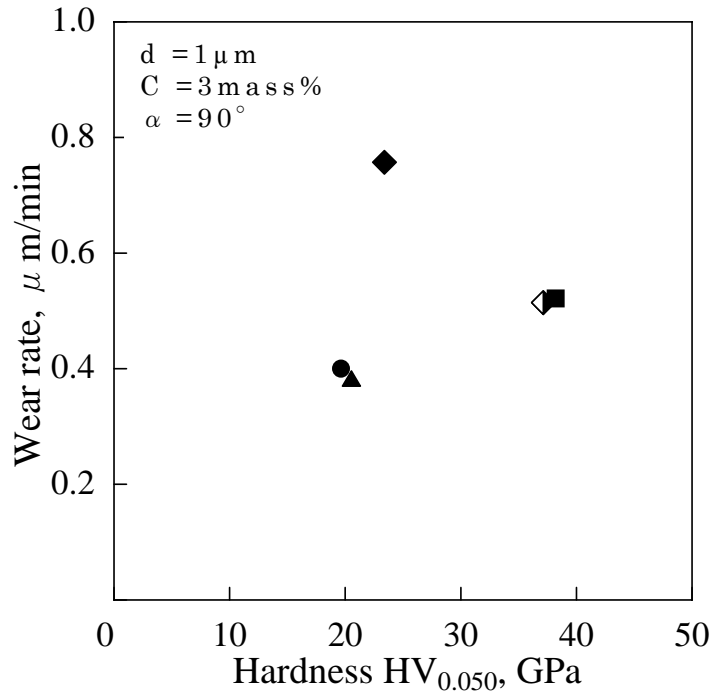


Fig. 2-11 Wear rate vs. hardness for all coatings.

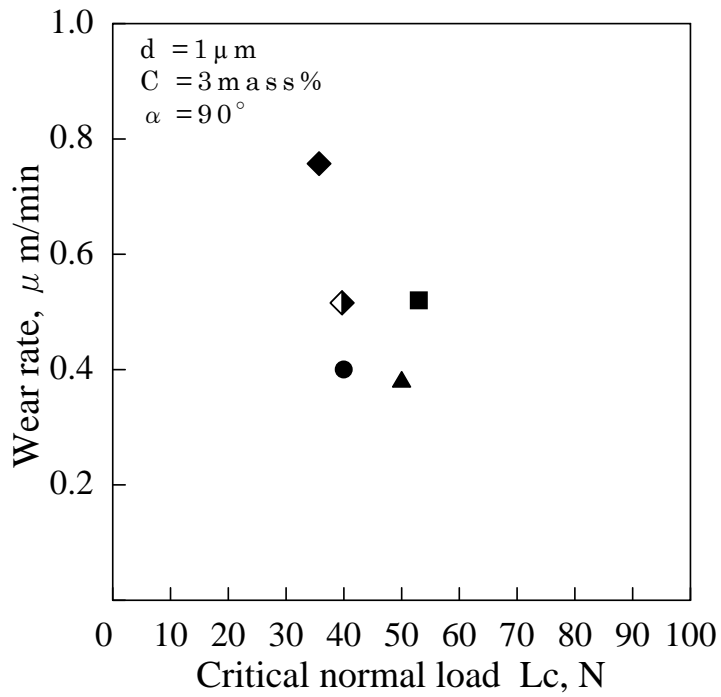


Fig. 2-12 Wear rate vs. critical normal load for coatings.

2-4 結論

固体粒子衝突試験の新方式のスラリージェットを用いた試験法は被膜材料の摩耗特性における迅速で再現性の高い評価が可能であることが明らかになった。

- (1) 本試験法は被膜と基板材料の両方に対して連続した摩耗曲線による評価が可能である。被膜から基板への貫通は両摩耗曲線の交点で示され、この摩耗深さが被膜の厚さとなった。
- (2) 本試験法は摩耗が非常に小さいナノスケールで起きていること、また、被膜と基板材料の耐摩耗性を独立して評価出来ることが判った。
- (3) 単層 TiN や粗く積層された多層膜 (TiN/ TiAlN) は薄く積層された多層膜 (TiN/NbN、TiN/TaN、TiN/CrN) よりも高い摩耗抵抗性を示した。

参考文献

- [1] K.Holmberg, A.Matthews, Coating Tribology, Tribology Series 28,Elsevier, Amsterdam,1994.
- [2] S.Hogmark, S.Jacobson, M.Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, Wear 246 (2000) 20-33.
- [3] I.M.Hutchings, Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach, Tribol. Int. 31 (1-3) (1998) 5-15.
- [4] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, M. Olsson, S. Hogmark, E. Bergman, PVD coatings for tool applications: tribological evaluation, Surf. Eng. 10 (3) (1994) 205-214.
- [5] P.H. Shipway, I.M. Hutchings, Measurement of coating durability by solid particle erosion,Surf. Coat. Technol. 71 (1995) 1-8.
- [6] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Determination of coating erosion resistance using the mass-loss technique, in:Proceedings of the 6th NordicSymposium on Tribology, Nordtrib'94, 1994, pp. 207-213.
- [7] R.J.K. Wood, Y. Puget, K.R. Trethewey, K. Stokes, The performance of marine coatings and pipe materials under fluid-borne sand erosion, Wear 219 (1998) 46-59.
- [8] Y. Iwai, K. Numbu, Slurry wear properties of pump lining materials, Wear 210 (1997) 211-219.
- [9] A.W. Ruff, L.K. Ives, Measurement of solid particle velocity in erosion wear, Wear 35 (1975) 195-199.
- [10] I.M. Hutchings, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, London, 1992,pp. 137-139.
- [11] I.M. Hutchings, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, London, 1992,pp.

171-197.

- [12] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, Wear resistance of multilayered PVD TiN/TaN on HSS, Surf. Coat. Technol. 120/121 (1999) 528-534.

第3章 循環式MSE試験法によるTiN被膜の耐摩耗性の評価法

3-1 緒言

硬質薄膜のトライボロジー評価技術に関しては多くの研究がなされている[1-4]。多くの場合、薄膜状に被膜された部材の表面性能は被膜と基板と接合面の複合された特性で成り立っている。従って、一般的性能評価は被膜特性と基板特性に分けて識別すべきである。

I.M.Hutchings^[5]は被膜試料への固体粒子によるエロージョン試験に関して発表している。このエロージョン試験法が硬質薄膜の摩耗進行の研究に適当な方法であることが報告されている^[6]。しかし、遠心型やスラリー型エロージョン試験のような従来方式の試験において硬質薄膜の評価は、被膜厚さに比べて粒子径が大きいことによる投射時間の短かさと表面の凸凹によってしばしば失敗している^[7-9]。それゆえ、被膜特性の評価に粒子エロージョンを利用する場合、被膜から小さな破片状に引き剥がすことを可能にするくらい、非常に小さな粒子の衝突が必要とされる。またそれは、試験部位の小さな面積に集中させるべきである。

このような背景に基づき第2章では固体微粒子を衝突させる新しい方式の循環式MSE試験法を提案した。本試験法は硬質薄膜のスクリーニング試験として有用であることが明らかになった。また、これらの結果を受け、商業的に被膜された工具の摩耗抵抗の評価に応用されている^[11]。

本章では、わずかに異なる条件下で加工されたTiNの摩耗試験を通して循環式MSE試験法の新たな可能性を探った。摩耗抵抗のランキングや被膜表面の硬さと表面形態との関連を考察した。これらの結果から、本試験法は被膜された材料のわずかな違いを評価出来る精細なスクリーニング試験として有用であることが明らかになった。

3-2 実験条件

3-2-1 テスト装置および手順

Fig.3-1 にテスト装置の模式図を示す。本装置は第 2 章と同じものである。

試験後の被膜の摩耗損失は重量計測するには精密天秤をもってしても、余りにも小さすぎた。代わりに、ほぼ正方形の摩耗痕の中央部に沿って触針式表面粗さ計で計測した。

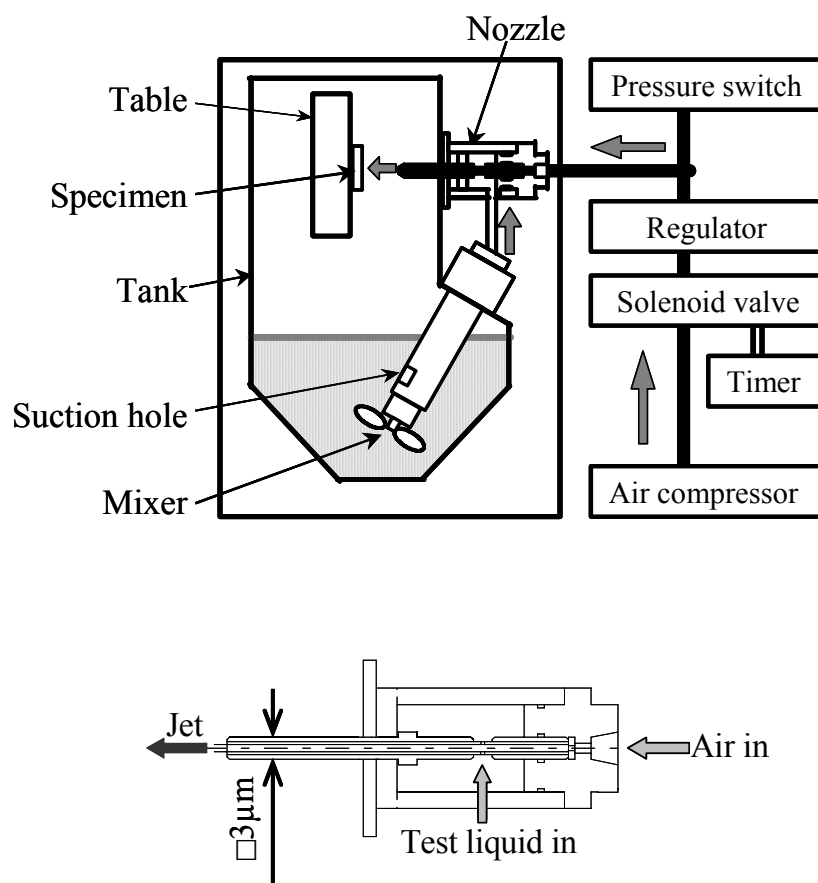


Fig.3-1 Schematic view of the slurry jet tester. The insert shows detail of the nozzle.

3-2-2 供試材料

基板材料は日本工業規格の高速鋼（HSS）のSKH57で、化学成分(wt. %)は1.17–1.15C、3.0–5.25Mo、9.0–11.0W、3.0–3.8V、9.0–11.0Coである。すべての基板は鏡面仕上げした。被膜していないHSSを参照材料とした。

TiNはマグネトロンスputタリングで成膜した。基板電圧は100Vに固定した。ArとN₂のプロセスガスがそれぞれ1.5と1.35m³/h供給され、チャンバー内の圧力は約0.4Paである。

被膜材料とそれらの特性はTable3-1に示す。基板温度は330℃、390℃、および470℃の3種類で、対応する被膜試料はそれぞれTiN-A,BおよびCである。TiNの被膜は単層構造で、破断断面よりの観察から厚さは1.8~2.1μmの範囲であった。基板材料の大きさは30×6×6mmである。

Table 3-1 Coating materials and their properties

Specimen	Substrate temperature, °C	Coating thickness, μm
TiN-A	330	2.1
TiN-B	390	1.8
TiN-C	470	1.8

3-2-3 表面特性の計測法

被膜された表面は、走査型電子顕微鏡（SEM）および原子間力顕微鏡（AFM）により観察し、X線回折装置（XRD）で分析した。XRDの計測条件は以下の通り：銅ターゲット、加速電圧 40kV、ビーム電流 50mA、スキャン速度 $4^{\circ} \text{ mm}^{-1}$ 。

被膜の機械的特性を調査するに当たり、ナノ・スケールでの硬さはナノインデントにて測定した。圧子はバーコビッチ型三角錐形状である。負荷は 11.8～98.0mN の範囲を選択した。Fig.3-2 は押し込み深さ－負荷関係曲線を示す。硬さは次の式によって計算した。

$$H = 3.717 \times 10^{-4} \frac{P_{\max}}{h_1^2} \quad (\text{GPa})$$

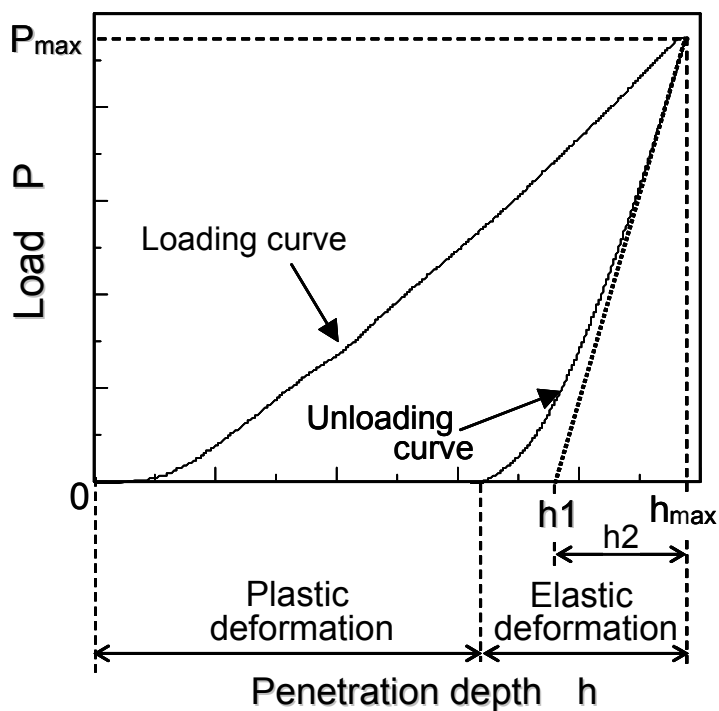


Fig.3-2 Penetration depth - load

3-3 実験結果及び考察

3-3-1 TiNのモルフォロジーと硬さ

Fig.3-3にTiNのオリジナルの表面と破断した断面のSEM画像を示す。結晶粒子と顕著な円柱状の構造が明確に観察できる。結晶粒子の大きさは基板温度が上昇するとともに増大した。それぞれの試料のSEM画像で任意に50個の粒子の大きさを計測した。その平均の大きさは基板温度330℃、390℃および470℃に対し、それぞれ、0.13、0.18および0.24 μm であった。

Fig.3-4にTiNのXRDプロファイルを示す。TiNは基板温度330℃で(200)面、一方390℃および470℃では(111)面の結晶配向性を示した。基板温度が増加すると(111)面のピークの半価幅が狭くなった。したがって、XRD分析は最も高い基板温度において結晶粒子が高い配向性と良い結晶化度で成長することを示している。

Fig.3-5に基板温度とナノインデンテーション硬さの関係を示す。19.6mNの荷重としたが、それは被膜厚さの1/5から1/10の押し込み深さになる様に選択した結果である。TiNのナノインデンテーション硬さは基板温度の増加に伴って減少した。この結果は、おそらく、基板温度上昇に伴ってより大きな結晶粒子に成長することに起因すると考えられる。

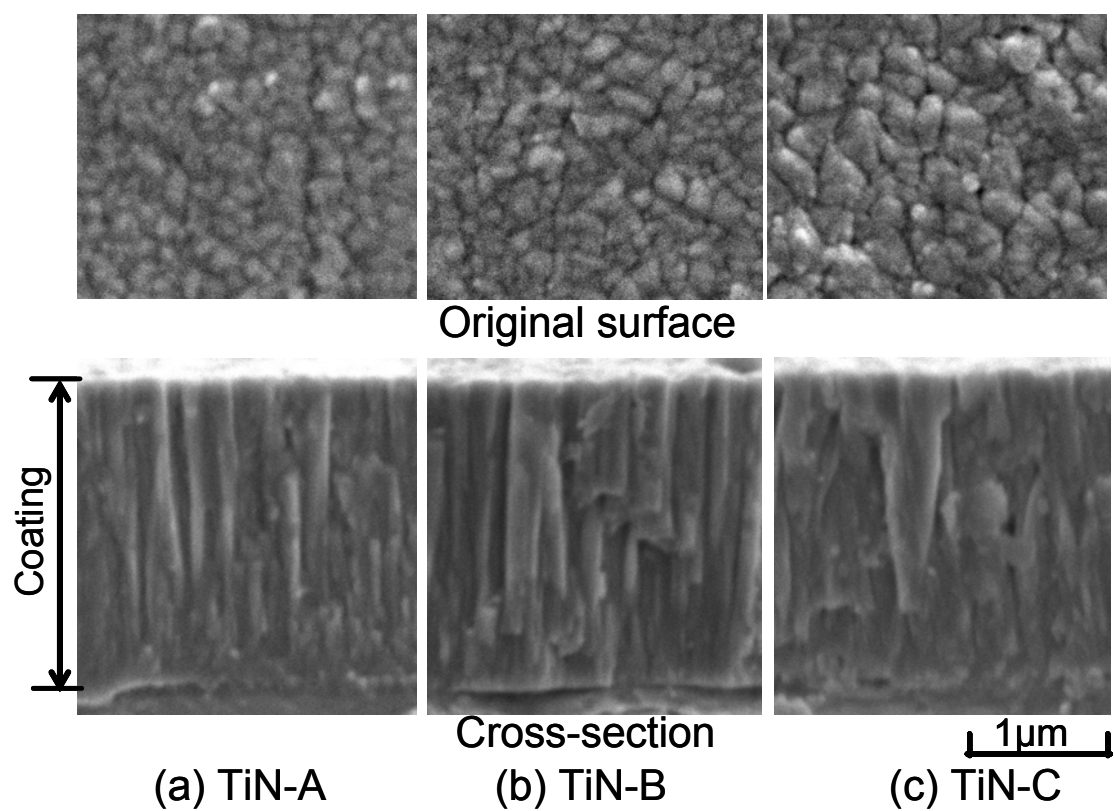


Fig.3-3 SEM microphotographs of the original surfaces and fractured cross-section of the TiN coatings.

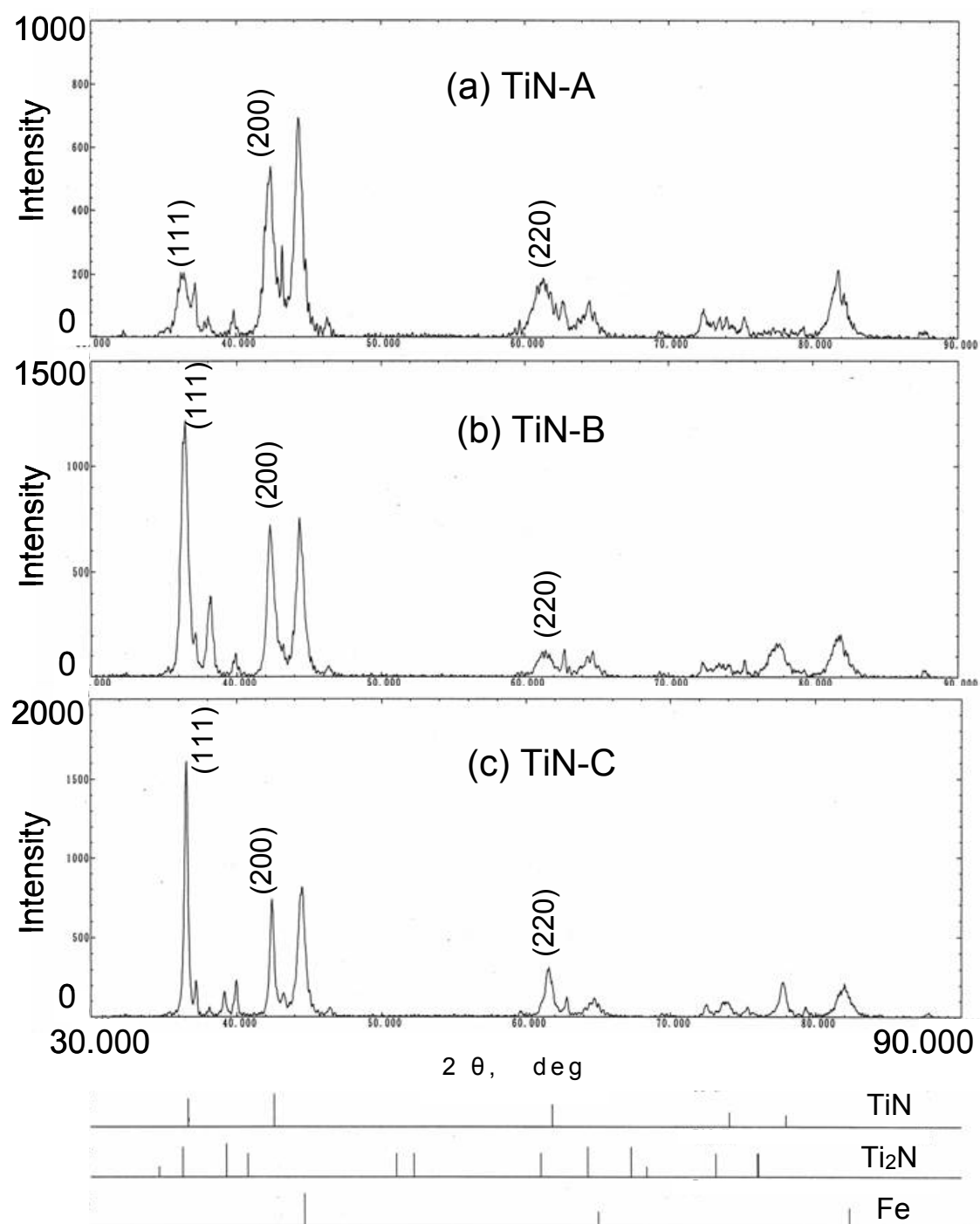


Fig.3-4 XRD profiles of TiN coated specimens.

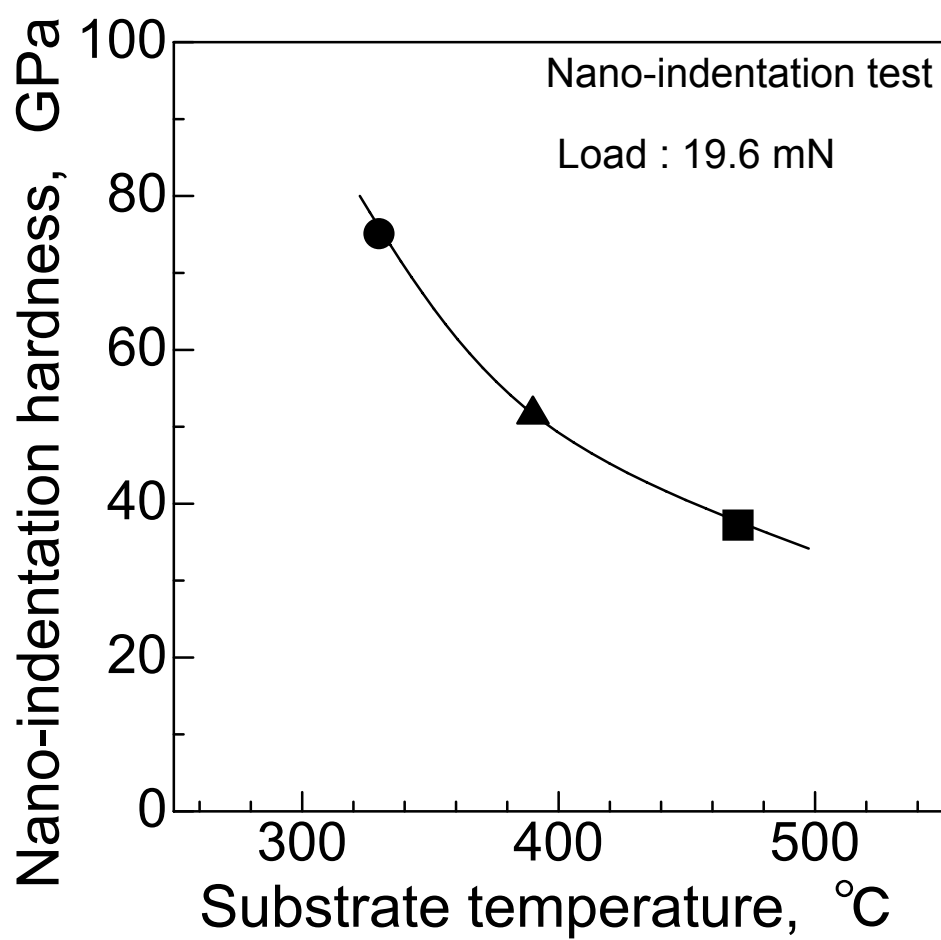


Fig.3-5 Nano-indentation hardness of TiN coated specimen as a function of substrate temperature.

3-3-2 摩耗特性

Fig.3-6 は異なった処理時間で試験した TiN の摩耗痕の深さプロフィールである。被膜の摩耗は開始から 7.5 分までの間、滑らかな表面を生成しつつ、ゆっくりと段階的に進行し、被膜が貫通した後、基板に激しい損傷が始まった。それぞれの試験毎に、処女面と摩耗した表面のもっとも深い位置との距離を計測し、摩耗深さとした。

試験時間に伴う摩耗深さの変化を Fig.3-7 に示す。HSS 単体において、摩耗深さは試験のはじめから直線的に増加した。他方、TiN において、摩耗深さは 7.5 分から 10 分後に被膜が貫通するまでは緩やかな傾斜で直線的に増加したが、その後、著しく増加した。被膜の摩耗曲線と基板の摩耗曲線は被膜の厚さと一致するところで交差する。このことは、本試験が基板の特性に左右されず硬質薄膜の摩耗特性を特定できることを意味する。摩耗曲線の初期の部分の平均傾斜は最小二乗法により計算し被膜の摩耗率と定義した。

Fig.3-8 に基板温度と TiN の摩耗率との関係を示す。それぞれの TiN の摩耗率の再現性を確認するために、さらに 2 回の試験を行いそれらの摩耗率範囲も示した。それぞれの TiN の 3 回の試験の標準偏差は $0.0097 \sim 0.0124 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。よって、本試験は高い再現性があると確認できた。摩耗率は基板温度の上昇に伴って減少した。

Fig.3-5 と Fig.3-8 を比較検討すると、高い基板温度で成膜された TiN は表面硬さが低くなったにもかかわらず摩耗率は減少した。このような挙動は、アブレシブ摩耗やエロージョンが硬さの増加に伴って減少するという、一般的な傾向に反する^[12]。Dobrzanski ら^[13]は数種類の高速度鋼に成膜した TiN のエロージョン抵抗が硬さの増加に伴って増加することを示した。他方、Soderberg ら^[14]は材料の多くの種類において、粒子エロージョン抵抗性では硬さが小さな影響しか与えないことを示した。粒子エロージョン抵抗は材料の硬さや塑性と関係性がないと説明している。本研究の場合、より高い基

板温度は硬さをわずかに低下させるが、しかし、XRD 計測による半価幅の値から明確なように、より欠陥の無い TiN を生成する。これら 2 つの要因から基板温度の増加に伴って靱性が増加する傾向を示している。なお本試験における独自の衝突エロージョン試験法は非常に小さなスケールで起こっていることで、他の試験法と比較して基板からの影響は無いことを指摘しておく。

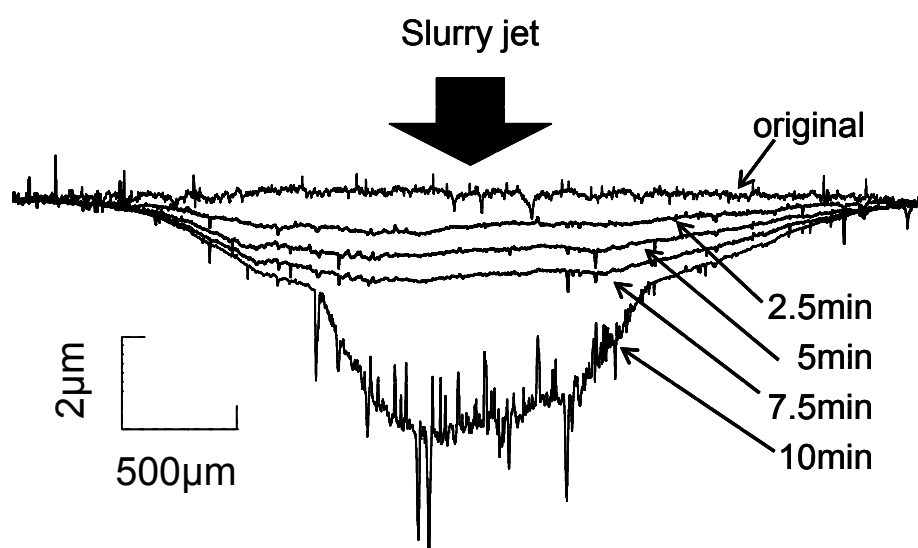


Fig.3-6 Surface profiles along the center-line of the square erosion scar of TiN-A coating after various test duration.

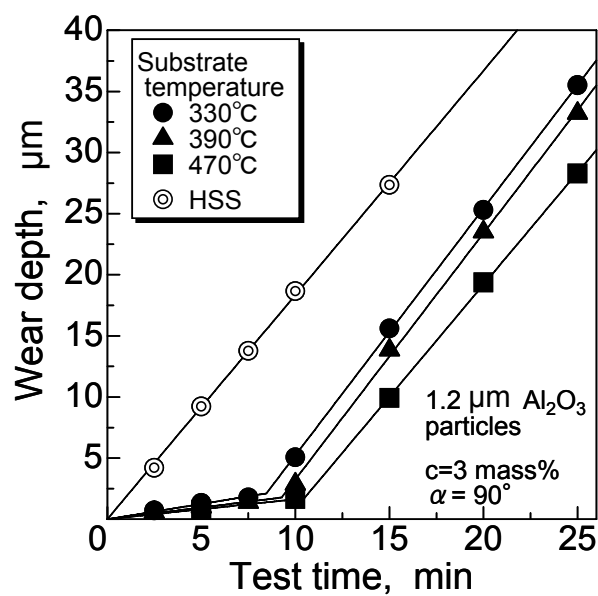


Fig.3-7 Maximum crater depth of the substrate (HSS) and the TiN coating as a function of test duration.

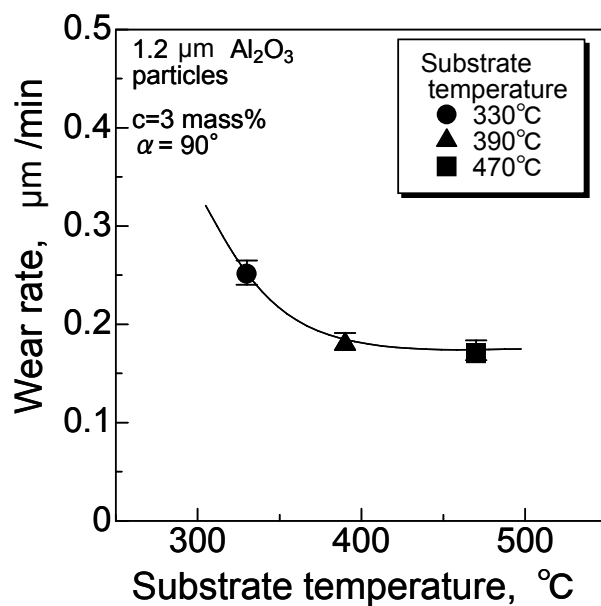


Fig.3-8 Wear rates of the TiN coatings as a function of substrate temperature.

3-3-3 摩耗表面の観察

Fig.3-9 に参照としての処女面と共に代表的な摩耗表面である(c)TiN-A と(d)TiN-C の SEM 画像を示した。被膜は段差なく緩やかに摩耗している。両者の TiN は滑らかな表面が作られており、固体粒子エロージョンに表面がさらされた時に通常現れる特徴である切削痕やき裂は観測されなかった。このことは、材料表面が非常に小さな研磨粒子の攻撃を受けその結果、非常に小さな鱗片状に除去されることを示している。

摩耗表面のミクロな形状は AFM にて計測し図 Fig.3-10 に示す。TiN の処女面には被膜プロセスで発生するドロップレットなどによる通常の粗さが見られた。一方、両被膜の摩耗した表面は滑らかになっていた。

被膜の処女面と摩耗表面のトポグラフィーは精密三次元計測器^[15]を使って測定し、Fig.3-11 に示した。これらの結果は、引き剥がされた破片の大きさが粒子の大きさよりも著しく小さいことを示唆しており、それは数十ナノメートルと推定された。

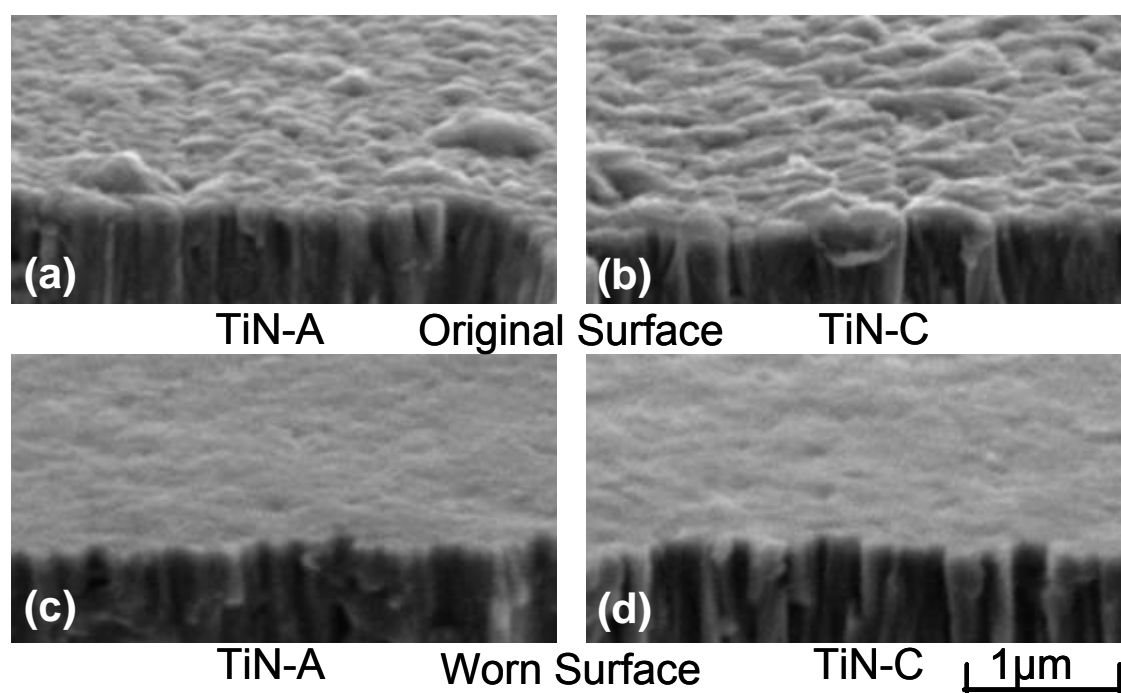


Fig.3-9 SEM photographs of the TiN coatings.

original surface (a) TiN-A (b) TiN-C
worn surface (c) TiN-A (d) TiN-C

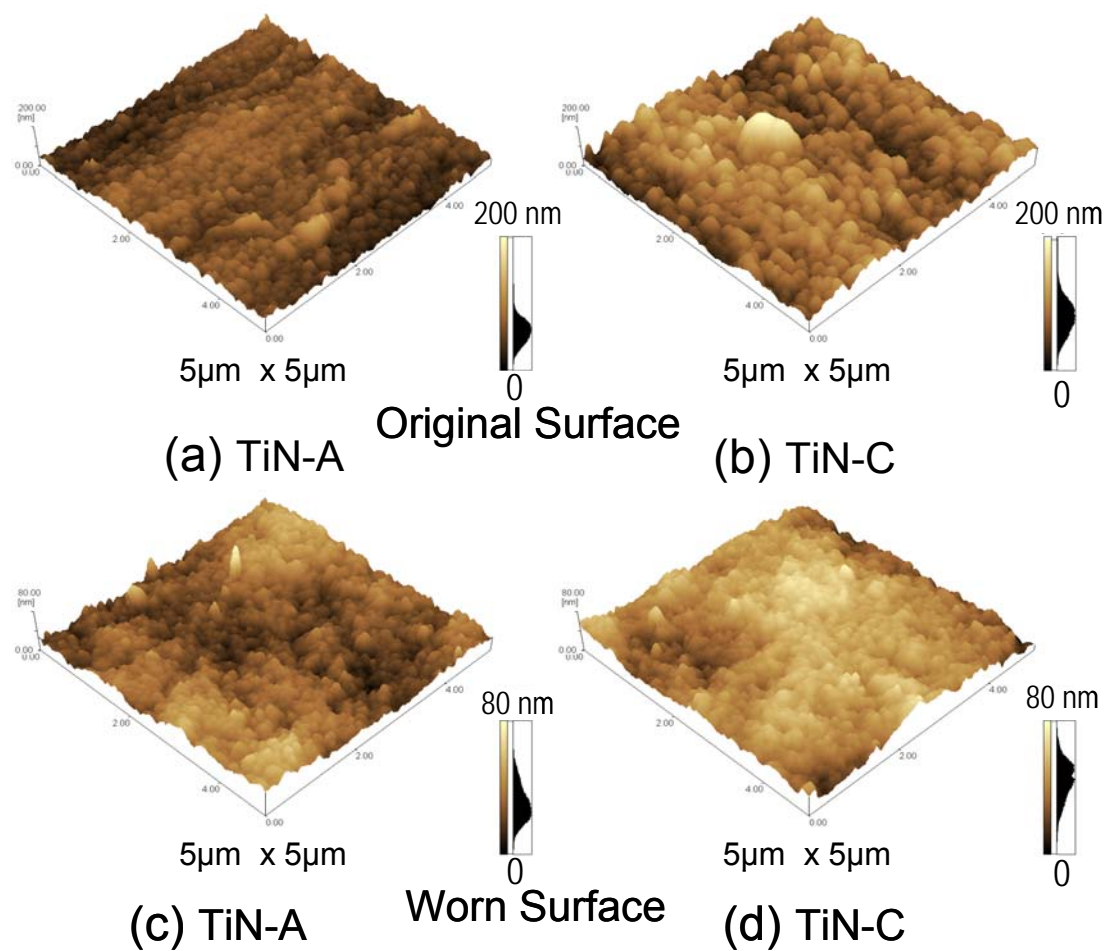


Fig.3-10 AFM images of the TiN coatings.

original surface	(a)TiN-A	(b) TiN-C
worn surface	(c)TiN-A	(d) TiN-C

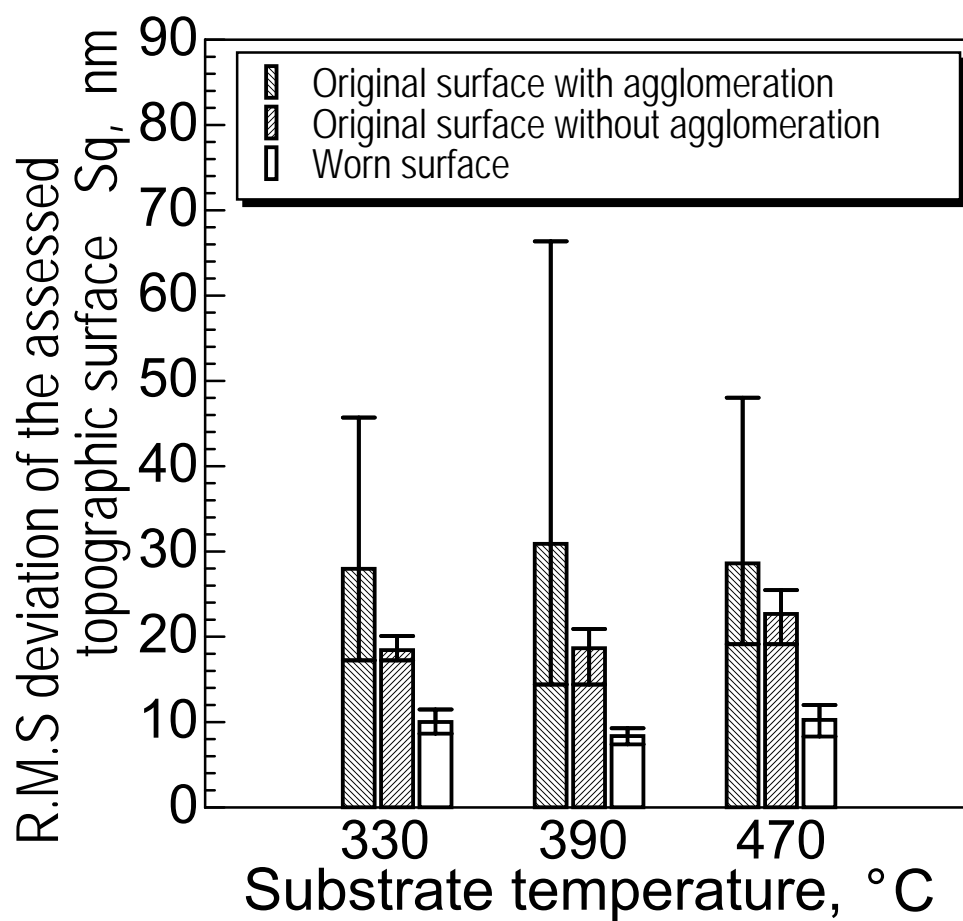


Fig.3-11 R.M.S. deviation of the assessed topographic surface (S_q) of the original and worn surfaces of the TiN coatings.

3-3-4 表面モルフォロジーと摩耗率の関係

TiNの摩耗抵抗のランキングは表面モルフォロジーと結晶構造の視点で探索した。Fig.3-12はXRDによって得られた(111)と(200)との強度比率とTiNの摩耗率の変化度合いの相関を示している(Fig.3-4)。図中には異なるPVD方法で、異なった条件で、HSSや炭素鋼に蒸着した他のTiNも同様に示した。摩耗率は一本の曲線上にプロットでき、かつ、被膜の条件にかかわらず強度比率の増加に伴って減少した。これはTiN被膜の摩耗率が結晶の配向性に伴って変化することを示している。すなわち、{111}配向は{100}配向より高い摩耗抵抗を示している。

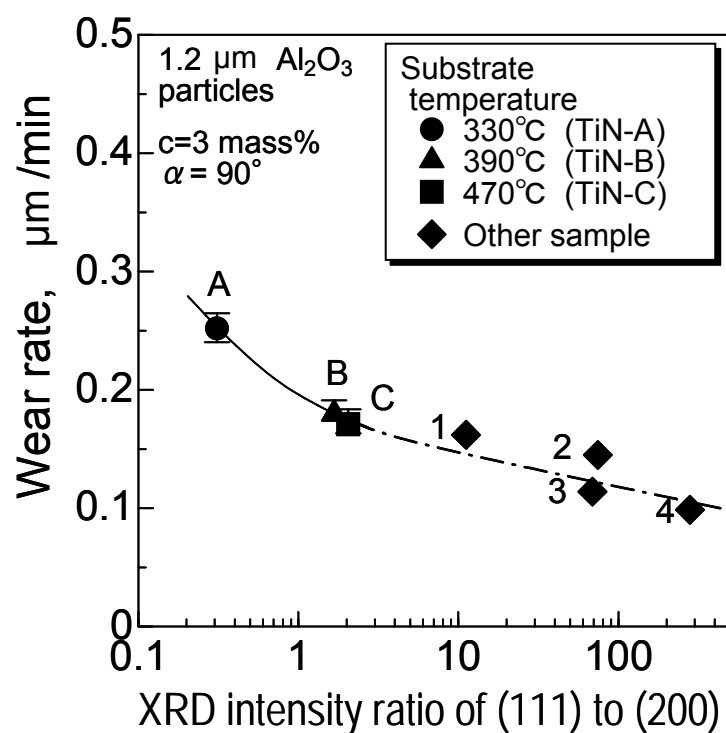
TiNはFCC構造であるNaCl型の相からなることはよく知られている。この構造ゆえ、劈開破壊は{100}面上で起きる傾向があり、それぞれの面上での表面エネルギー(γ)はおおよそ以下の通り計算される^[16]。

$$\gamma_{\{100\}}:\gamma_{\{110\}}:\gamma_{\{111\}}=1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$$

表面エネルギーと反比例して劈開破壊は{111}面よりも{100}面の方が簡単に発生する。ここで、Fig.3-12の(111)と(200)の強度比率の最大と最小を示すTiN間の摩耗率を比較すると、その摩耗率(参照 Fig.3-12のNo.4とA)の比は0.37であるが、これは、{111}と{100}の表面エネルギーの比率の逆数と同様な値で、すなわち、0.58である。この考察より、摩耗は各々の結晶の微小な劈開破壊によって発生している可能性が高い。

本スラリー・ジェット・エロージョン技術は摩耗抵抗や靱性や破壊抵抗などの見地からTiNの質を評価できることが示された。循環式MSE試験法での材料物質除去のメカニズムの詳細は完全には明らかにされていない。しかしながら、損傷の規模はAFMにおいてさえ説明は可能ではない。損傷の規模が余りにも小さいので酸化摩耗規模の除去によって摩耗が支配的なことはありえるが、しかし、TiN

の機械的粒子摩耗を伴った酸化作用的摩耗の組み合わせのようなものが最も可能性がある。これを明確にするために更なる分析的研究が必要である。



Detail of other samples

No.	Deposition technique	Coating thickness, μm	Nano-indentation hardness(49mN), GPa
1	MS	2.4	45.8
2	REB	2.8	53.6
3	MS	3.9	44.0
4	HCD	2.0	40.4

MS: Magnetron sputtering

REB: Reactive electron beam evaporation

HCD: Hollow cathode discharge

Fig.3-12 Relationship between XRD intensity ratio of (111) to (200) and wear rate.

3-4 結論

- (1) 循環式 MSE 試験法は迅速でかつ取り扱いが容易であり、また、再現性のある結果を生成する。同様に、被膜品質の違いに対して非常に敏感である。
- (2) 本試験は非破壊的といってよいくらいの非常に小さい摩耗を生成するが、これは、例えば、材料の性能に機械的影響を与えることなくナノスケールの除去加工が容易に出来るレベルである。
- (3) 本研究に含まれる被膜において、最高温度での基板に成膜された TiN は最大の摩耗抵抗を示したが、比較的低い硬さであった。これは、靱性の向上によるものと判断できる。
- (4) TiN の結晶の配向性に応じて摩耗率が変化する。すなわち、{111}配向は{100}配向よりも高い摩耗抵抗を示しているが、それぞれの結晶の相対的に高い劈開破壊抵抗と関連付けられる。
- (5) 我々が提案した MSE 試験はモルフォロジーと摩耗抵抗を含む被膜特性の評価のスクリーニング試験として有用でありかつ敏感である。

参考文献

- [1] K. Holmberg, A. Matthews, Coating Tribology, Tribology Series 28, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [2] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, U. Wiklund, in: B. Bhushan(Ed), Mechanical and tribological requirements evaluation of coating composites, Modern Tribology Handbook II, CRC Press, 2001, pp. 931-963.
- [3] D.M. Kennedy, M.S.J. Hashmi, Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk materials, J. Mater. Press. Technol. 77 (1998) 246-253.
- [4] J.C.A. Batista, C. Godoy, G. Pintaude, A. Sinatora, A. Matthews, An approach to elucidate the different response of PVD coatings, in different tribological tests, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 891-898.
- [5] I.M. Hutchings, Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach, Tribol. Int. 31 (1-3) (1998) 5-15.
- [6] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, M. Olsson, S. Hogmark, E. Bergman, PVD coatings for tool applications: tribological evaluation, Surf. Eng. 10 (3) (1994) 205-214.
- [7] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Determination of coating erosion resistance using the mass-loss technique, in: Proceedings of the 6th Nordic Symposium on Tribology, Nordtrib '94, 1994, pp. 207-213.
- [8] R.J.K. Wood, Y. Puget, K.R. Trethewey, K. Stokes, The performance of marine coatings and pipe materials under fluid-borne sand erosion, Wear 219 (1998) 46-59.
- [9] Y. Iwai, K. Numbu, Slurry wear properties of pump lining materials, Wear 210 (1997) 211-219.

- [10] Y. Iwai, T. Honda, Y. Yamada, T. Matsubara, M. Larsson, S. Hogmark, Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test, *Wear* 251 (2001) 861-867.
- [11] Y. Iwai, Y. Ueno, T. Suehiro, T. Honda, S. Hogmark, Evaluation of wear resistance of PVD coatings on drills by using a slurry jet impact test, in: *Proceeding of ASIATRIB 2002 International Conference*, Jeju Island, Korea, 2002, pp, 141-142.
- [12] I.M. Hutchings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, Edward Arnold, London, 1992, pp, 133-197.
- [13] L.A. Dobrzanski, M. Adamiak, G.E. D'Errico, Relationship between erosion resistance and the phase and chemical composition of PVD coatings deposited onto high speed steel, *J. Mater. Process. Technol.* 92-93 (1999) 184-189.
- [14] S. Soderberg, S. Hogmark, U. Engman, H. Swahn, Erosion classification of materials using a centrifugal erosion tester, *Tribol. Int.* 14 (1981) 333-344.
- [15] K.J. Stout, L. Blunt, *Three Dimensional Surface Topography*, Penton Press, 2000, p, 157.
- [16] K. Endo, *Surface Engineering*, Yokendou, 1987, p.12 (in Japanese).

第4章 硬質薄膜の摩耗特性評価のためのマイクロスラリージェットエロージョン(MSE)試験法とその装置の開発

4-1 緒言

新しい薄膜開発や薄膜製造での品質を見極めるツールとして硬さ、スクラッチ、摩擦摩耗試験などがある^[1~3]。しかし、一般に薄膜の評価では基板の影響を受け薄膜単体の性状を評価できないことに問題があり、これを解決した評価技術が求められている。

このような背景に基づいて、第2章、第3章^[4,5]で非常に薄い硬質被膜でも基板に影響されずに薄膜自体の性状の違いを評価できる試験法（マイクロスラリージェットエロージョン法，以下MSE法）を提案した。この試験法は、微小な固体粒子（以下粒子）を含む水（以下スラリー）をノズルに導き、圧縮空気にて加速、噴射させ試験面に投射し、その摩耗速度すなわち摩耗率を測定する原理で成り立っていて、硬質薄膜の評価が可能であることが判明している。しかし、この試験法はスラリーを試験面に衝突後、水槽に回収して循環させ繰り返し衝突させる方式であるため、摩耗率の単位は単位時間当たりの摩耗量（深さ）であった。また、これまでも粒子衝突を用いた薄膜強度評価試験は報告されているが^{[1][6~8]}、粒子径が数十 μm 以上もあり摩耗率が大きく薄膜評価には不向きとされていた。MSE法の微小な固体粒子を衝突させる特長を生かし、摩耗率の単位を従来の粒子衝突試験法で一般的に用いられる投射粒子量当りの摩耗量で表示すると共に、従来の粒子衝突試験の結果と比較検討することが重要であり不可欠である。

本章では、循環式のMSE試験装置（以下循環式MSE試験装置）に代えて、一定容量のポットにスラリーを入れ試験面に所定容量を投射する新しい試験装置（以下ポット式MSE試験装置）を試作した。試験装置の特性と信頼性を調べると共に、摩耗率の単位

として投射粒子量当たりの摩耗量で表示できることを示した。さらに、硬質薄膜の評価に対する有用性を検証した。

4-2 試験方法と供試材料

4-2-1 ポット式 MSE 試験装置

試作したポット式 MSE 試験装置は、一定容量のスラリーが入る攪拌機付きのポットと、ポットから導かれたスラリーを圧縮空気にて混合加速し噴射するノズルユニット部、および投射後のスラリーを全量回収する受けトレイで構成されている（Fig.4-1, Fig.4-2）。ポットには、スラリーを供給する口とスラリーを圧送するためにレギュレータで制御された空気圧を加える口がある。ノズルユニット部にはポットから圧送されたスラリー導入口と、そのスラリーを加速するためレギュレータで制御された圧縮空気の接続口がある。試験片は、ノズル出口近傍直下に試験面と噴流の角度と距離を設定し固定する。投射されたスラリーは、外部に飛散しないように試験片周囲がカバーで覆われ全量が受けトレイに回収される。ノズルは、超硬合金製で出口断面形状は $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の正方形である。ポットの容量は 1 kg である。

動作は、まず所定の濃度と容量になるように計量したスラリーをポットに入れて攪拌と同時にスラリー圧力（以下 P_{slu} ）を加える。次に投射圧力（以下 P_{air} ）を設定した後、スラリー弁と投射空気弁を開き投射を行う。所定のスラリー量を投射終了すると1サイクルの試験が終わる。これを繰り返して必要な摩耗量を得る。

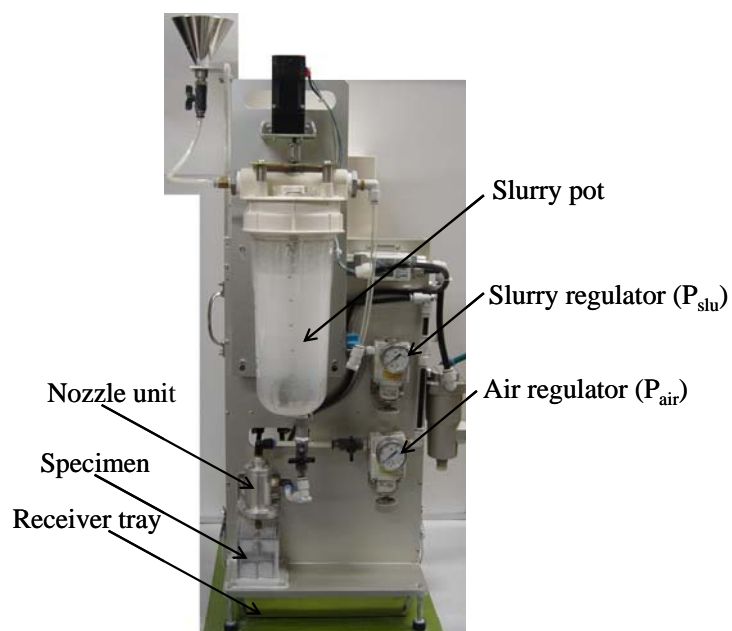


Fig. 4-1 Photograph of the MSE tester

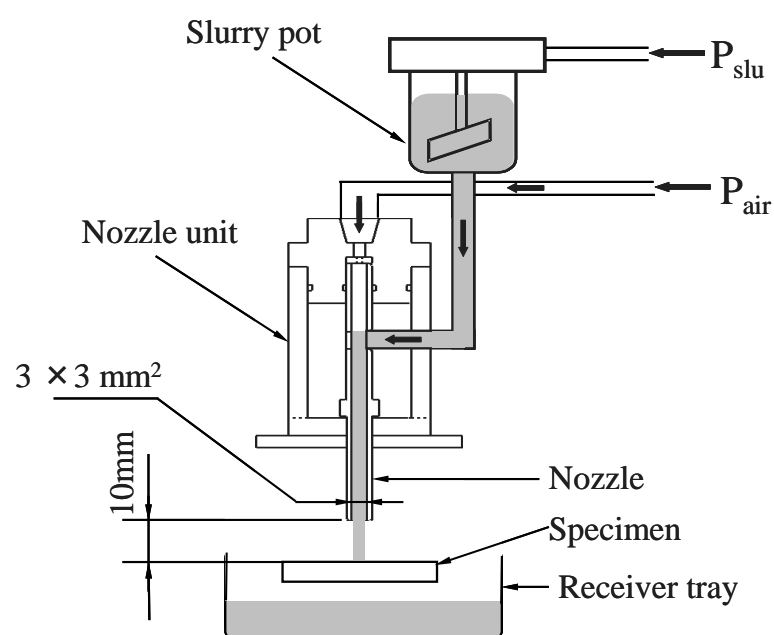


Fig. 4-2 Schematic view of the MSE tester

4-2-2 試験方法

衝突させる粒子には不定形アルミナ粒子 WA#8000 を用いた。粒度分布図を Fig.4-3 に示す。平均粒子径は $1.2\ \mu\text{m}$ である。硬さは、文献^[9]によると $\text{HV} = 1800 \sim 2000$ である。水には膜ろ過による室温の純水を用いた。試験片はノズル端から $10\ \text{mm}$ 離して固定し、試験面と噴流の角度は 90° とした。所定のスラリー濃度（以下 c ）は $c = 1 \sim 3\ \text{mass}\%$ とした。スラリーの衝突条件は、Pair と Pslu によって変化する。Pslu はノズルの構造上 Pair の 95% に設定し、Pair を変化させて装置の特性を調べた。

摩耗量は、天秤（感度 $0.01\ \text{mg}$ ）で質量減少量を検出できないほど非常に小さく、触針式粗さ計により摩耗痕の断面形状を測定し、試験前の表面からの摩耗深さを求めて摩耗量とした。また、繰返し計測でも摩耗痕の同じ位置の計測ができるように位置決めジグを用いた。

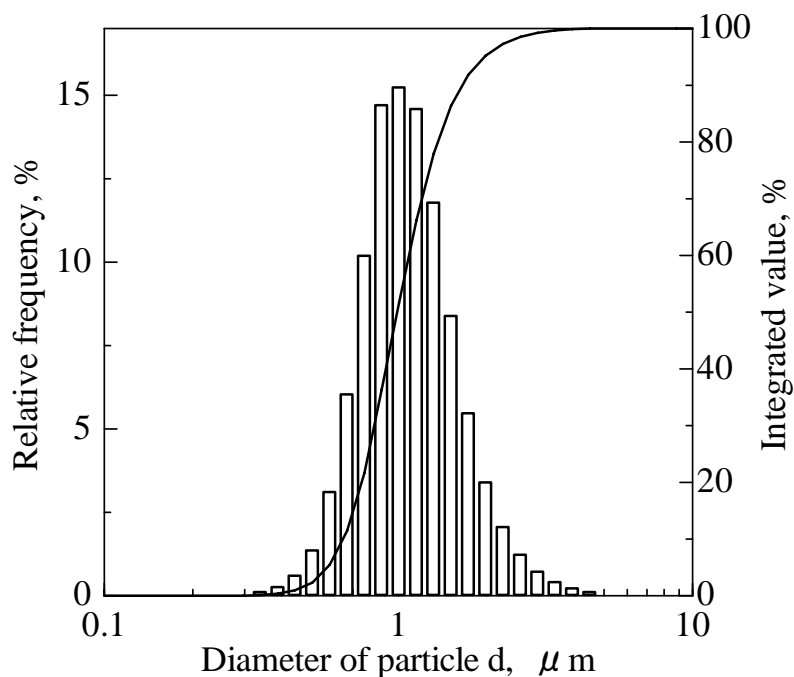


Fig. 4-3 Size distribution of erodent (Al₂O₃)

4-2-3 供試材料

装置自体の性能を評価する試験では、試験片として材質の均質性が良く品質のばらつきが小さい単結晶 Si ウエハ（100 面）（以下 Si ウエハ）を用いた。硬質薄膜の摩耗試験では、工具などで広範に実用に供されている汎用被膜を用いた。主にはホローカソード（HCD）法により成膜された TiN を用いたが、活性化反応性蒸着（REB）法による TiCN と CrN、およびマグネトロンスputタリング（MS）法による CrN も併用した。試験片の大きさは、 $20 \times 40 \text{ mm}^2$ 、もしくは $50 \times 50 \text{ mm}^2$ で厚さが $0.7 \sim 5 \text{ mm}$ の平板である。

被膜表面粗さ Ra は触針式粗さ計により計測した。硬さ測定は、バーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた超微小押込み硬さ試験機で行った。押込み荷重は 49 mN とした。Si ウエハの表面粗さは $Ra = 0.001 \text{ }\mu\text{m}$ 、硬さは 13.8 GPa であった。被膜性状は Table 4-1 に示す。表には、基板の硬さ（HV）と Ra も合わせて示す。

Table 4-1 Coating materials and their properties

	Substrate			Coating *49mN			
	Material	Ra	HV	Technique	Thickness	Ra	Hardness*
TiN	High-speed steel	$0.004 \mu\text{m}$	760	HCD	$2.0 \mu\text{m}$	$0.1 \mu\text{m}$	26.1 GPa
TiCN	Cold work steel	0.1	700	REB	3.0	0.2	54.2
CrN-A	Cold work steel	0.1	700	REB	3.4	0.01	23.7
CrN-B	SUS304	0.005	210	MS	2.0	0.004	26.0

4-3 実験結果および考察

4-3-1 装置の特性

4-3-1-1 ノズルの投射特性

ノズルの特性試験として設定圧力の P_{air} とスラリー投射量の関係を調べた (Fig.4-4)。スラリー投射量は、 $c = 3 \text{ mass\%}$ のスラリー 1 kg をポットに入れノズルより出切るまでの時間をストップウォッチで計測した。各設定圧力で4回試験して、その平均値で示した。スラリー投射時間の相対誤差は $P_{air} = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 \text{ MPa}$ の順に $0.15, 0.69, 0.31, 0.73 \%$ で非常に小さい。 P_{air} が大きくなるほど出切るまでの時間は減少、すなわち単位時間あたりのスラリーの投射量が多くなる関係がある。この装置では、ノズル内部でスラリー中の粒子と微細粒の水が圧縮空気の膨張力により加速されノズル端から高速で投射される機構となっている。したがって、粒子の投射速度はスラリー流量から単純計算される速度ではなく、構造上からも特定することは難しいが、高速度カメラによる観察から $P_{air} = 0.4 \text{ MPa}$ の条件では最速 $80 \sim 100 \text{ m/s}$ にも達していると推測される^[10]。

試験開始時にポット内に供給した 1 kg のスラリーは投射期間中に刻々と減少して、所定時間後に 0 となる。そこで投射期間中のスラリー投射量の変化度合いを調べた。 P_{air} をスラリー流速が最も速くなる 0.40 MPa に設定して、ポットにつけた 200 g 単位を目盛を通過するまでの時間をストップウォッチで計測した。3回の試験結果を Fig.4-5 に示す。スラリー投射量は直線的に変化し、再現性も非常に良い。この結果から、スラリーは投射期間中定常的に投射されていることがわかった。

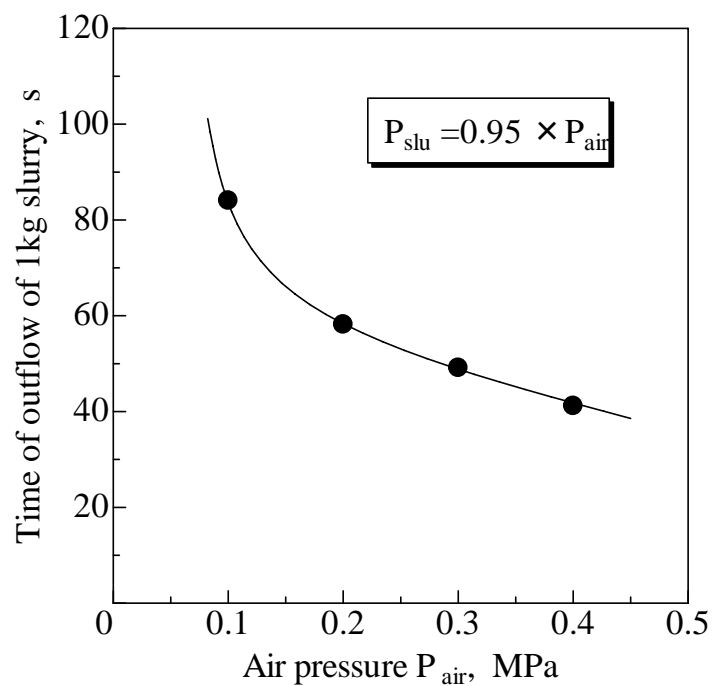


Fig. 4-4 Relation between air pressure and time of outflow of 1 kg slurry

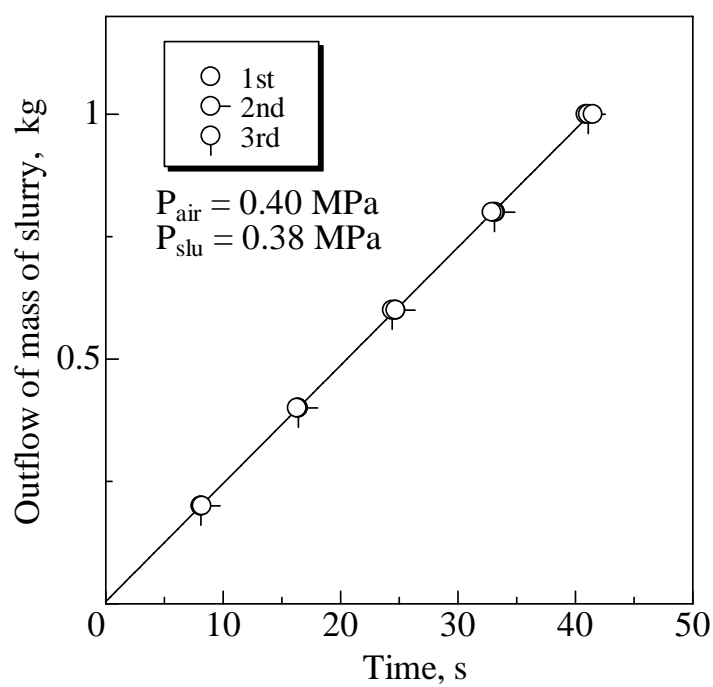


Fig. 4-5 Relation between outflow of mass of slurry and time

4-3-1-2 摩耗試験

Si ウエハを用いて摩耗試験を行った。試験後の表面の一例として、 $P_{air} = 0.40 \text{ MPa}$ に設定し $c = 3 \text{ mass\%}$ でスラリーを 1600 g 投射した後の摩耗痕を Fig.4-6 に示す。摩耗痕の外観を見やすくするために、ここでは非接触三次元形状測定装置で測定し画像処理機能を用いて表示している。摩耗痕の形状は、ノズル断面 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の形状がほぼ転写された正方形である。摩耗痕の中央部 (Fig.4-6 の A A') を触針式粗さ計で断面形状を計測した。それらを重ね合わせた曲線群を図 4-7 に示す。各投射量での摩耗痕の断面形状はほぼ等間隔で深くなっていて、所定のスラリー投射量当りの摩耗量がほぼ同じであることを示唆している。断面曲線は摩耗痕の端部で摩耗量が小さくなっていて楕円形的形状であるが、断面曲線中央の広い範囲で試験前の表面に対してほぼ平行に深くなっていて、この領域では摩耗が一様に進行していることを示している。

Fig.4-7 から摩耗痕の中心の摩耗深さを求めスラリー投射量に対する変化を示すと Fig.4-8 のようになる。図には、 $c = 3 \text{ mass\%}$ に固定し $P_{air} = 0.20, 0.30 \text{ MPa}$ の結果も合せて示す。各条件とも 3 回試験した結果の平均値で示している。いずれの P_{air} でも、摩耗深さはスラリー投射量に対して直線的に増加している。Fig.4-8 の 3 回の結果の相対誤差の全測定点での平均値は 2.7% であった。以上の結果から、本試験装置ではスラリー量と摩耗深さの間に直線関係があり、再現性、信頼性共に良いことがわかった。そこで、以後の試験では、 P_{air} は一定とし、その値は摩耗速度が大きい 0.40 MPa に固定した。

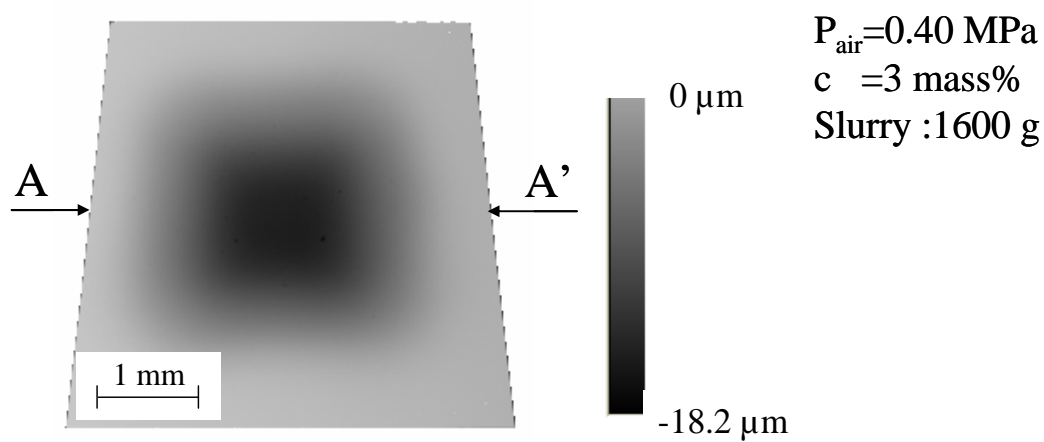


Fig 4-6 Wear scar

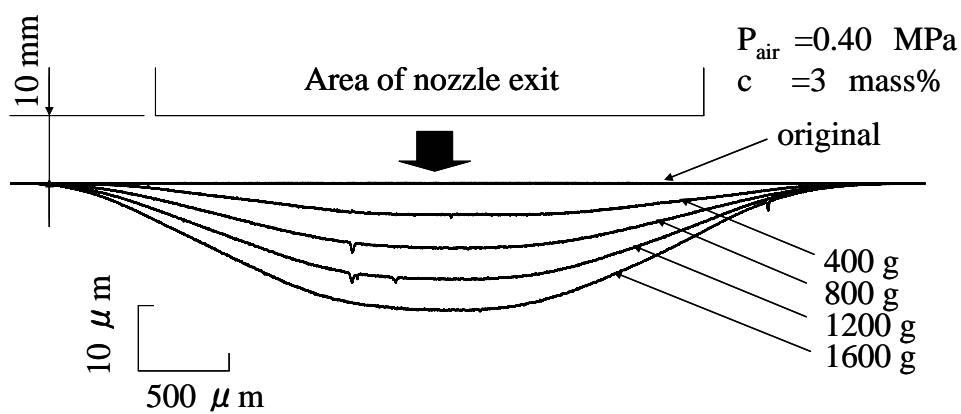


Fig. 4-7 Surface profiles along the center-line of the square wear scar of Si wafer after various test duration

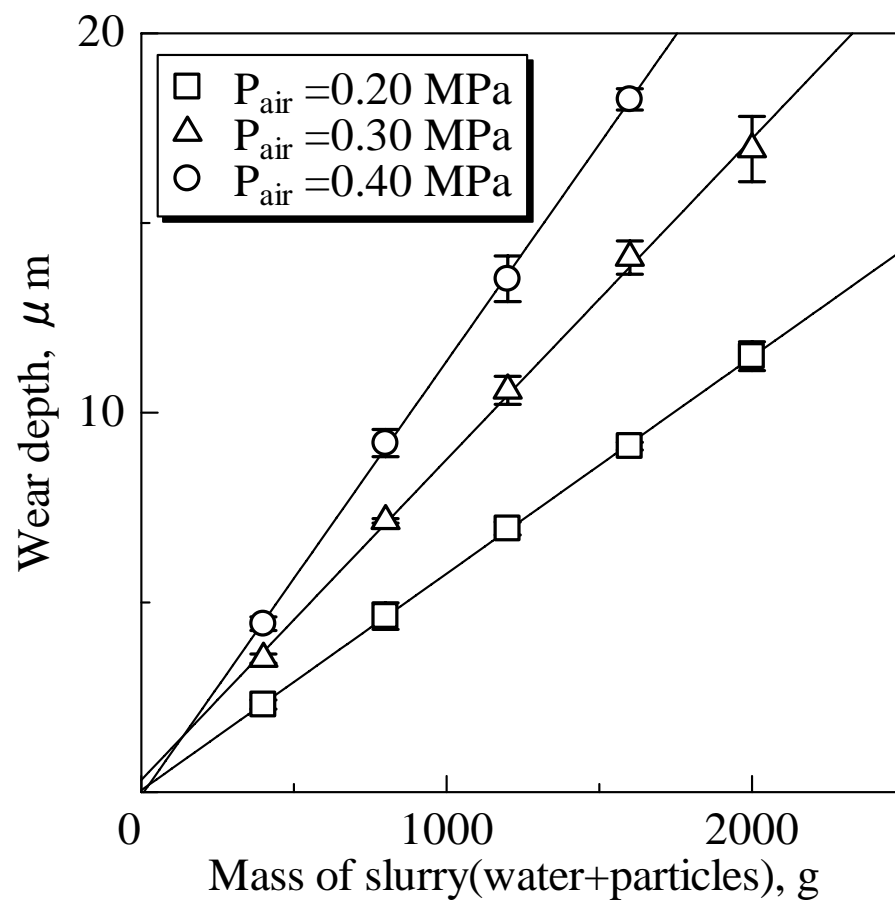


Fig. 4-8 Relation between mass of slurry and wear depth at various air pressure

4-3-1-3 摩 耗 率 の 算 出

本試験装置では、試験面に投射される全粒子量はスラリーの容量と濃度から求めることができる。そこで、 $P_{air} = 0.40 \text{ MPa}$ で $c = 1, 2, 3 \text{ mass\%}$ に変化させて Si ウエハの摩耗試験を行った (Fig.4-9)。各スラリー濃度の摩耗曲線は直線となり、その傾きは濃度に伴って大きくなっている。Fig.4-9 の結果を基に、スラリー中の粒子量を用いて摩耗率を表示することを試みる。そのためには、まず粒子の試験面での衝突について考察することが必要である。

Fig.4-10 は、Si ウエハ上にスラリー 200 g が投射された摩耗痕である。摩耗痕はノズル断面形状 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ がほぼ転写されている。この観察結果は、ノズルより投射されるスラリーがノズル内で充分加速されノズル断面形状に沿ってほぼ広がりなく試験面に衝突していること、またスラリー中の粒子がノズル断面が角型形状であっても全面に投射されていることを示している。投射痕内での衝突粒子の分布を投射痕の表面形状から特定することは、粒子の大きさが分布を有すること、スラリー中の粒子の速度が分布を有すること、またそれらと表面形状との関係が十分解明されていないことなどから容易ではないが、ここでは一つの定量的な指標として表面粗さに注目した。

Fig.4-10 に示すように 0.5 mm 単位で縦横に区切ったグリッドの中央部の $110 \times 110 \text{ }\mu\text{m}^2$ の面積を走査型レーザー顕微鏡で観察した。一般に、粒子の投射面の凹凸形状は、無配向性で凹部と凸部（谷と山）共に独立に点在している。このような表面形状の表面粗さをより正確に表示するために、ライン計測である RzJIS に代えて面計測である SzJIS（表面の十点平均粗さ）を選択した。測定はレーザー顕微鏡に装備された表面形状測定機能を用いて、デジタルフィルタ処理^[11]を施し SzJIS^[12]を求めた。各グリッドの SzJIS の値を Fig.4-11 に示す。なお投射前の表面の SzJIS は

0.024 μm であった。摩耗痕の SzJIS は中央部で大きくなり、端部と角部で小さくなっているが、投射前と比べると著しく増加している。全面積 $3\times 3\text{ mm}^2$ の SzJIS の平均値は 1.34 μm 、投射面中央部の $2\times 2\text{ mm}^2$ の平均値は 1.55 μm 、投射面中央部の $1\times 1\text{ mm}^2$ の平均値は 1.64 μm であり、それらの比は 1 : 1.16 : 1.22 となる。

粒子衝突後の表面粗さは粒子の速度、衝突数および粒子の相互干渉など複雑な要因の複合による摩耗粉の脱落と表面の変形により決まる。特に、投射痕の端部では、表面に衝突後のスラリーが流出時に中央部より端部に向かうにしたがって投射スラリーと相互干渉の頻度が多くことが考えられる。これらのことを考慮すると、Fig.4-10, 4-11 における摩耗痕の中央部と端部の位置による差は小さいと言える。また、摩耗深さによる評価は摩耗痕の断面形状の中央部の平坦部で測定した最大摩耗深さを用いているので、摩耗痕の端部での粒子の挙動が摩耗量の評価に及ぼす影響は小さいと言える。したがって、ノズル断面に対応した $3\times 3\text{ mm}^2$ の投射面にスラリー中の粒子がほぼ一様に衝突していると仮定する。

以上の考察を基に、ノズル断面から投射されたスラリー量を単位面積当たりの投射粒子量へ変換する。

Q : スラリー投射量 [g]

c : スラリー濃度 [mass%]

A_0 : 投射面積 [mm^2]

W : 単位面積当たりの投射粒子量 [g/mm^2]

とすると、

$$W = Q \times c \times \frac{1}{A_0} \quad (1)$$

で求められる。本試験では、 A_0 はノズル断面積 $3\times 3\text{ mm}^2$ 、単位面積は摩耗深さの計測点の中央部 $1\times 1\text{ mm}^2$ である。したがって、式(1)は、

$$W = Q \times c \times \frac{1}{9} \quad (2)$$

となる。式(2)によって、Fig.4-9の横軸(スラリー量)を投射粒子量に書き換えるとFig.4-12になる。異なるスラリー濃度での摩耗深さの直線は1本の直線に重なり、その傾きは $3.6 \mu\text{m/g}$ / mm^2 となった。このことから、式(1)を用いて、単位面積における投射粒子量当りの摩耗量、すなわち摩耗率を求めることは妥当であるものと考えられる。

以上のように、本試験の摩耗率は単位面積における投射粒子量当りの摩耗量 ($\mu\text{m/g/mm}^2$) とすることができた。また、摩耗深さの計測に単位面積を乗じることによって、摩耗率は摩耗体積に置き換えることができ、この場合の摩耗率は $3.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}$ となる。

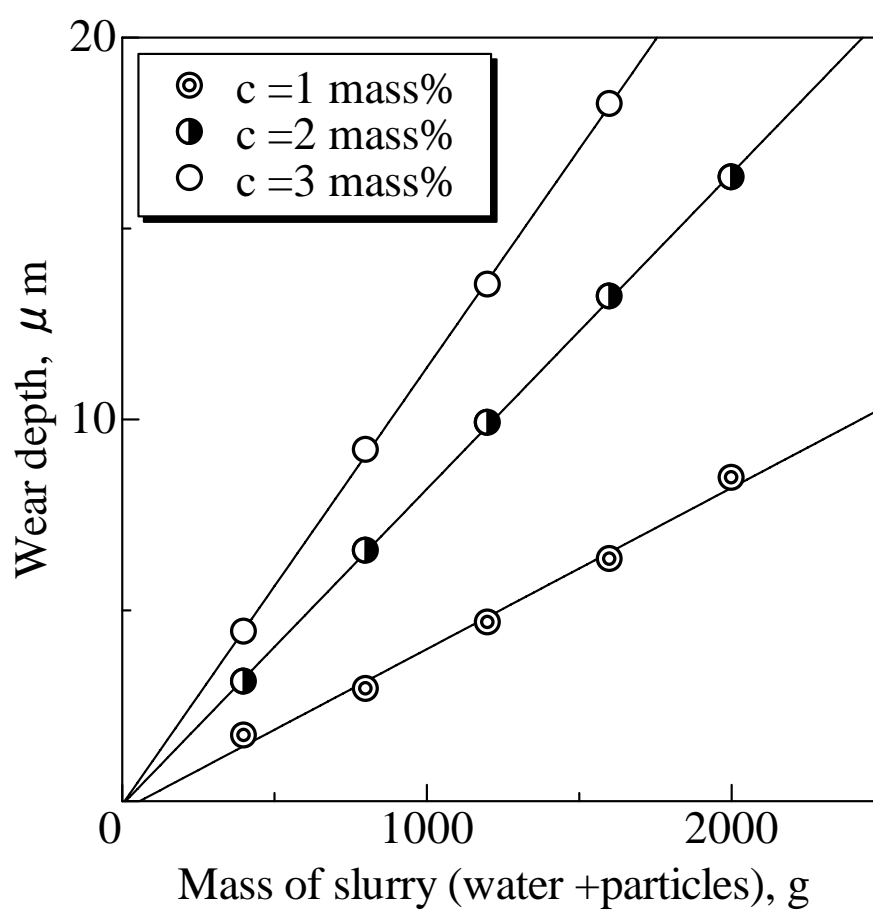


Fig. 4-9 Relation between mass of slurry and wear depth at various slurry concentration

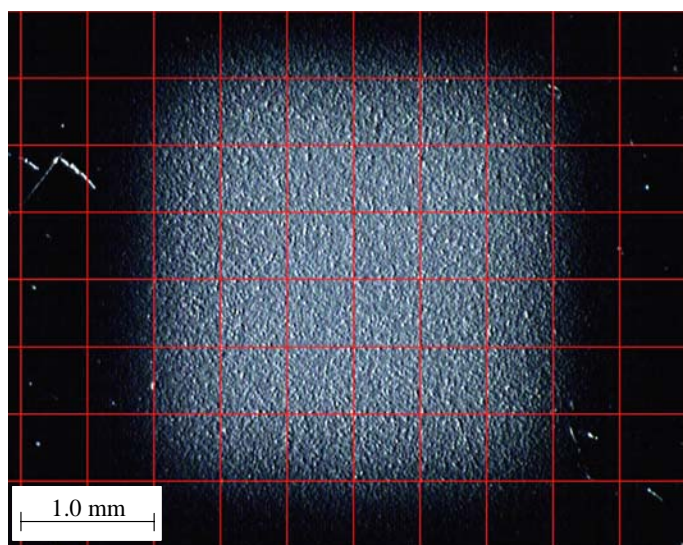


Fig. 4-10 Wear scar of Si wafer after impact of 200g slurry

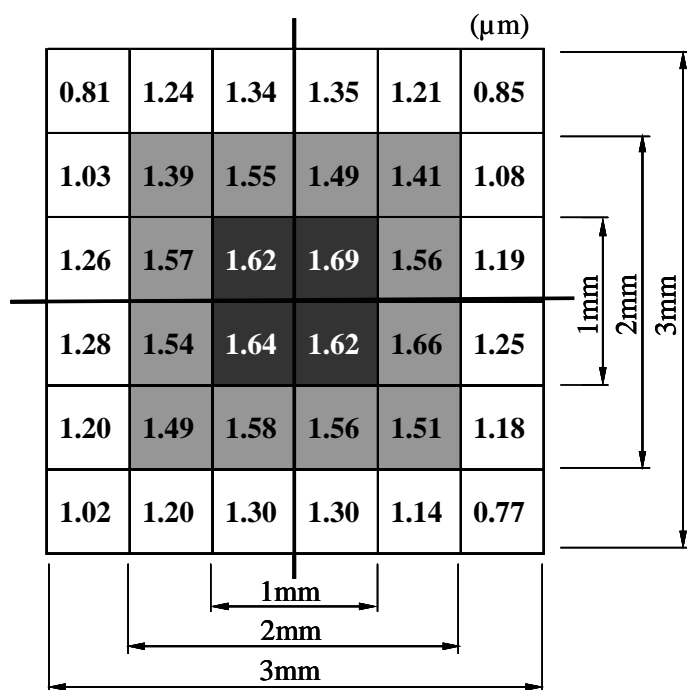


Fig. 4-11 Distribution of roughness SzJIS at the wear scar shown in Fig. 4-10

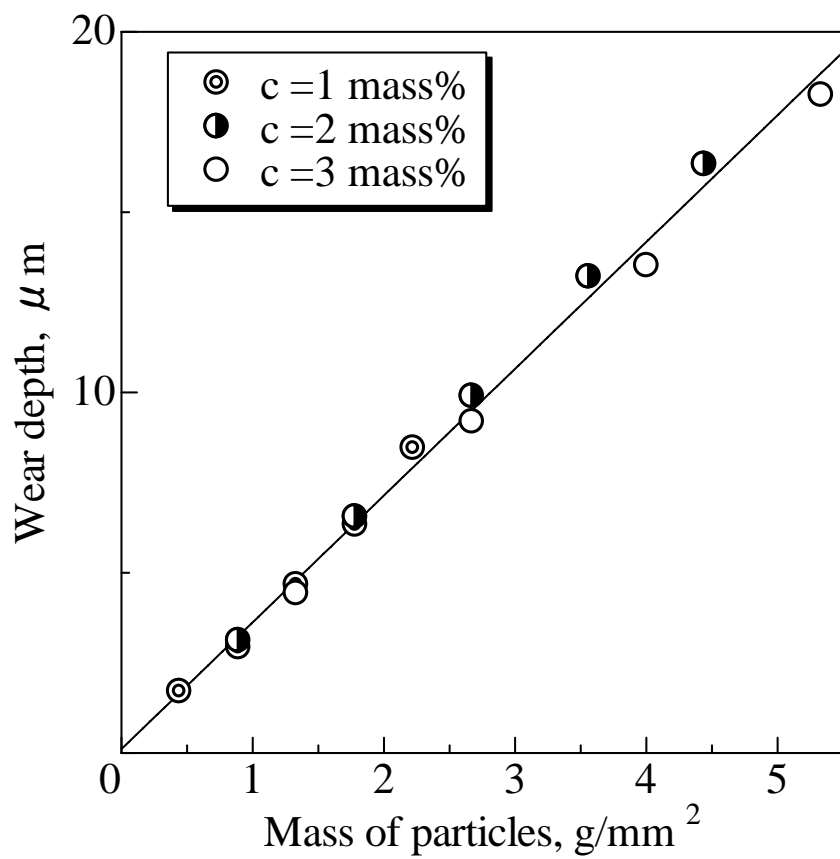


Fig. 4-12 Relation between mass of particle and wear depth at various slurry concentration

4-3-2 薄膜の摩耗試験

TiN を用いて摩耗試験を行った。前節の Si ウエハと同様に摩耗痕の形状はノズル断面 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ とほぼ同じ正方形になった。

スラリー 2kg 毎の投射による摩耗痕の断面形状の変化を Fig.4-13 に示す。前節の Si ウエハと同様に摩耗痕中央部の広い範囲で一様に摩耗するが、12 kg 投射後に激しい損傷が発生している。

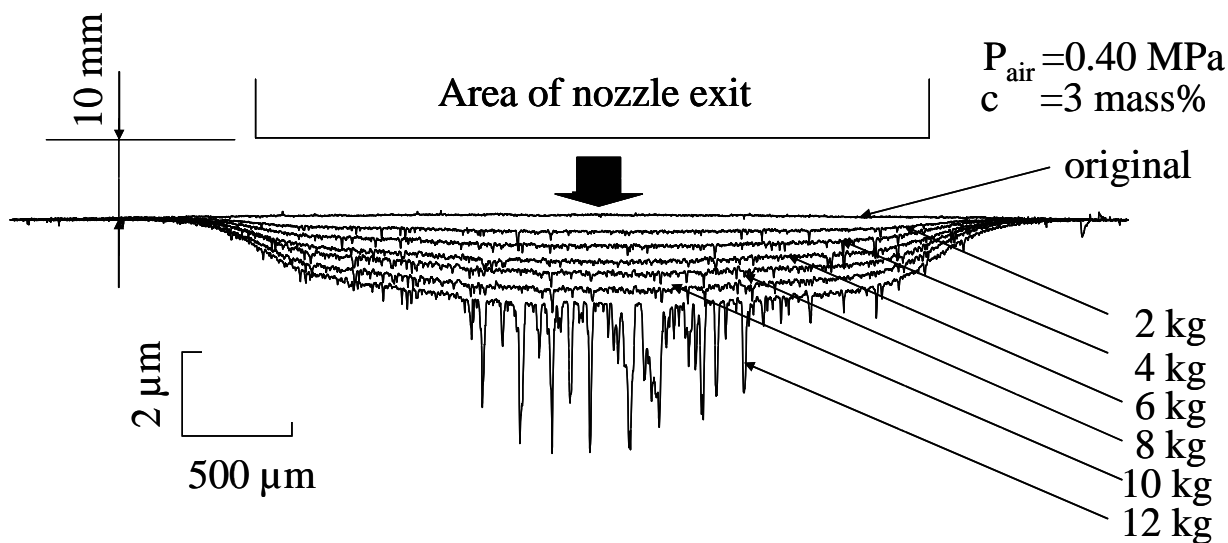


Fig. 4-13 Surface profiles along the center-line of the square wear scar of TiN coating after various test duration

スラリー量と摩耗深さの関係を Fig.4-14 に示す。図には、 $c = 1, 2 \text{ mass \%}$ の結果も合せて示す。いずれの濃度でも摩耗の進行は、試験開始後の被膜の摩耗による直線とその後の基板の摩耗による傾きの大きな直線で表される。直線の傾きは濃度によって異なるが、被膜と基板の直線の交点に対応する摩耗深さは被膜の厚さ ($2 \mu\text{m}$) と一致する。また $c = 3 \text{ mass \%}$ では、被膜の基板と基板単体の直線の傾きは同じである。これらの結果から、本試験では、被膜と基板を明確に分離した摩耗の評価が可能であることがわかる。

Fig.4-14 の横軸のスラリー量を、式 (2) で単位投射面積における粒子量に置き換えて図示すると、Fig.4-15 のようになる。被膜と基板のそれぞれの摩耗曲線の傾斜、すなわち摩耗率は $c = 1, 2, 3 \text{ mass \%}$ の順に TiN で $0.064, 0.055, 0.050 \mu\text{m/g/mm}^2$ 、基板で $0.96, 1.03, 0.99 \mu\text{m/g/mm}^2$ となり、TiN の摩耗率はスラリー濃度が高くなるほどわずかに低下する。これらの差が生じた原因は、スラリー中の粒子の数が増加するのに伴って粒子間の衝突頻度が増大し、摩耗速度を低下させたためと考えられる。 $c = 3 \text{ mass \%}$ の TiN の摩耗率を体積表示すると、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{g}$ となる。

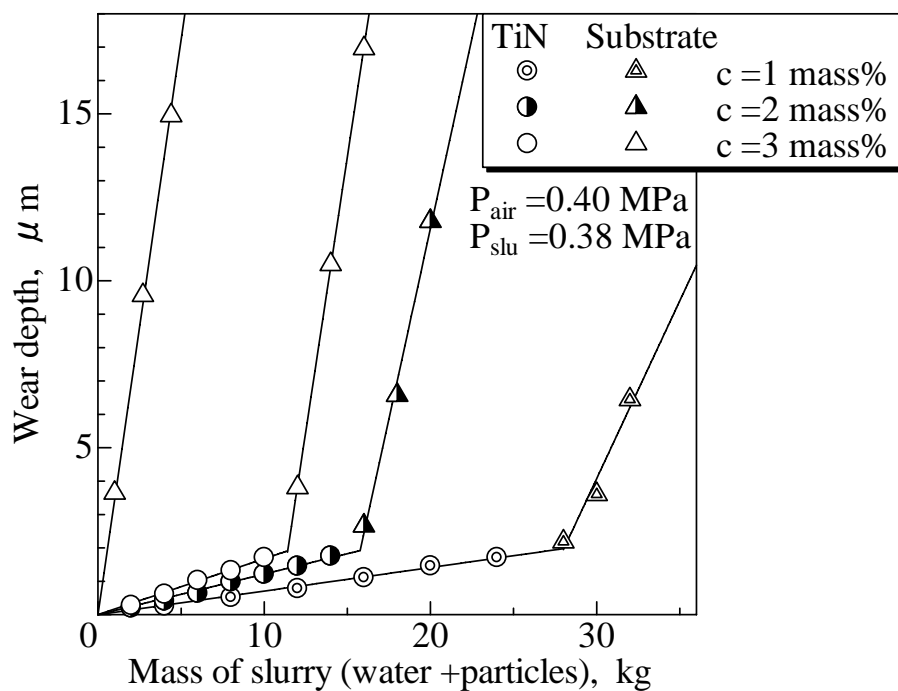


Fig. 4-14 Relation between mass of slurry and wear depth at various air concentration for TiN

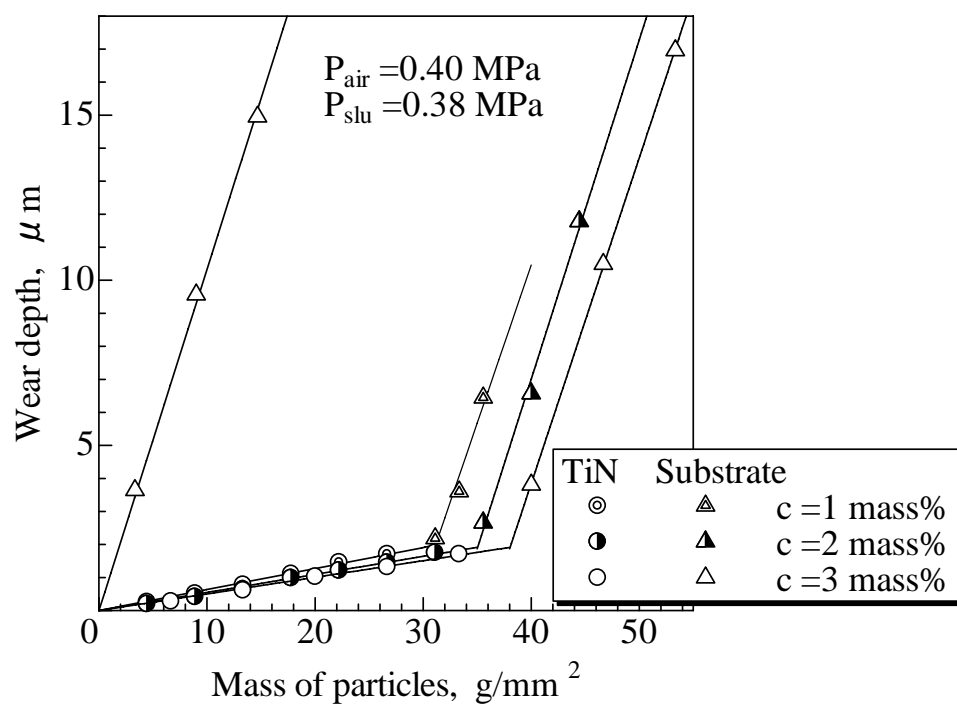


Fig. 4-15 Relation between mass of particles and wear depth

次に、TiCN および CrN-A と CrN-B について同様の試験を行い、単位面積での投射粒子量に対する摩耗深さの変化を Fig.4-16, 17 に示す。いずれの場合でも被膜と基板を分離した摩耗曲線が得られた。また CrN では、基板と製膜法によってそれぞれの直線の傾きが異なる。被膜の摩耗率は TiCN , CrN-A , CrN-B の順に 0.029 , 0.63, 0.38 $\mu\text{m/g/mm}^2$ となった。

以上の結果から、本試験は硬質薄膜においても摩耗率を投射粒子量当りの摩耗量という汎用性を有する摩耗評価単位で記述でき、粒子衝突条件による被膜の摩耗特性の違いを比較できることがわかった。

比較の一例として、ASTM standard G76-02 のガスジェットによるエロージョン試験（流速 60m/s , 粒子径 50 μm のアルミナ粒子, 衝突角度 90°）における TiN 被膜の摩耗率は $4.5 \times 10^{-3} \text{mm}^3/\text{g}$ と報告されている^[8]。本試験結果の摩耗率はその約 1/100 になる。汎用の TiN 被膜の表面強度は成膜法や基板が異なっても類似していると推察される^[5]ので、このような摩耗率の違いは試験法の違いによるものと考えられる。ASTM 法に比べて、本 MSE 法における単位投射粒子質量に存在する粒子数は非常に多いにもかかわらず、摩耗率が 1/100 になると言うことは粒子 1 個あたりの摩耗量が非常に微小、もしくは 1 個の摩耗粉の脱落に要する粒子の衝突個数が非常に多いことを意味する。したがって、MSE 法は約 2 桁感度のよい評価が可能であることを示唆しており、非常に薄い硬質薄膜の評価において大きな優位性となる。

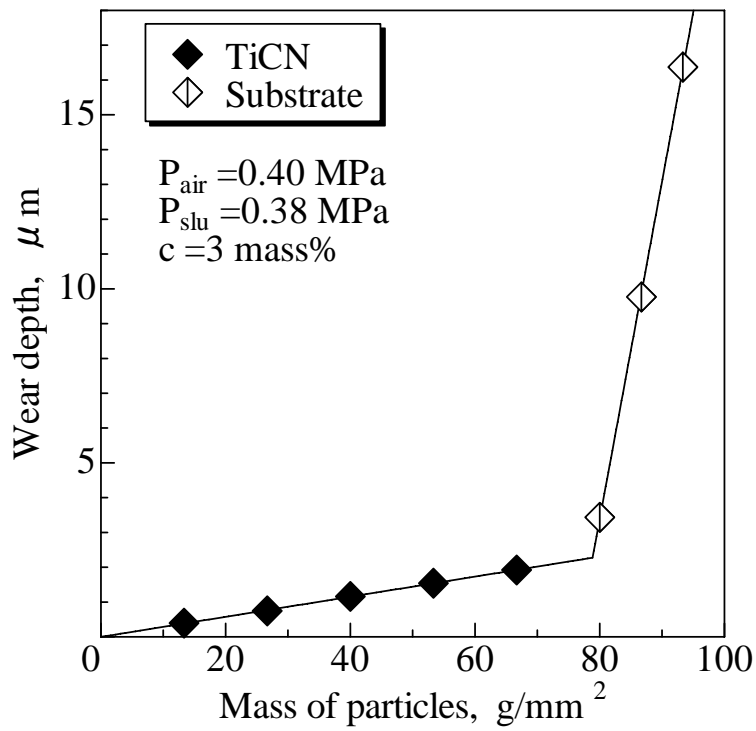


Fig. 4-16 Wear curves of TiCN

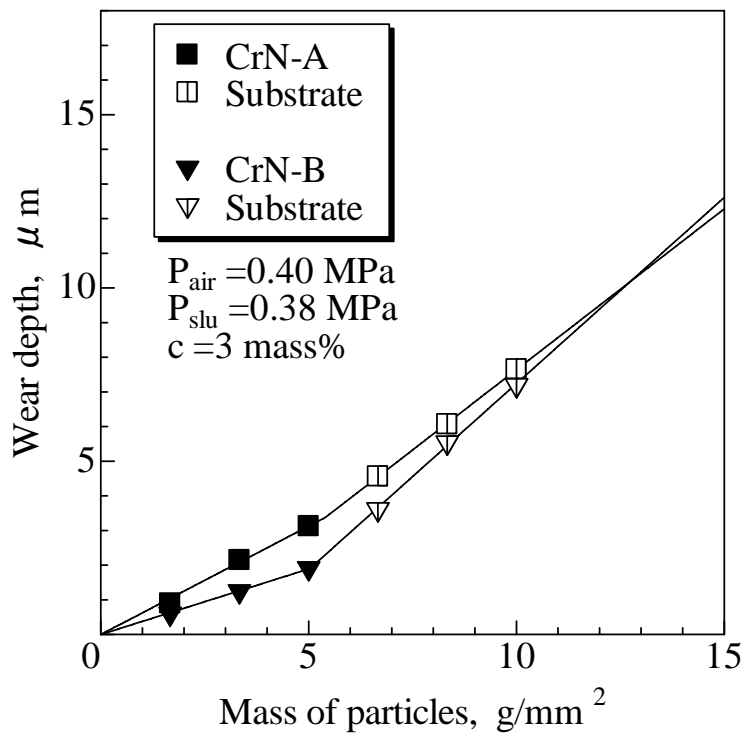


Fig. 4-17 Wear curves of CrN

4-3-3 循環式 MSE 試験との比較

ポット式 MSE 試験装置による結果をこれまでに被膜評価の実績のある循環式 MSE 試験装置^[4,5]と比較した。両装置のノズルユニットは、構造上 Pair と Pslu の比に対応してスラリーの投射速度や投射量が変わる特性がある。両装置を比較すると、Pair の圧力発生方式は同じであるが、Pslu の圧力発生方式は、循環式 MSE では小型遠心ポンプにより、他方ポット式 MSE では圧縮空気により発生させるという違いがある。

同一の供試材料を使い Pair = 0.40 MPa に固定して試験を行い、得られたそれぞれの摩耗率を Fig.4-18 に示す。両試験装置での供試被膜の摩耗率の大小関係とその相対比はよい対応がみられ、図中の直線の相関係数は 0.95 となった。したがって、ポット式試験装置による硬質薄膜の評価法は、循環式 MSE 同様に十分な有用性と信頼性を有することが明らかになった。

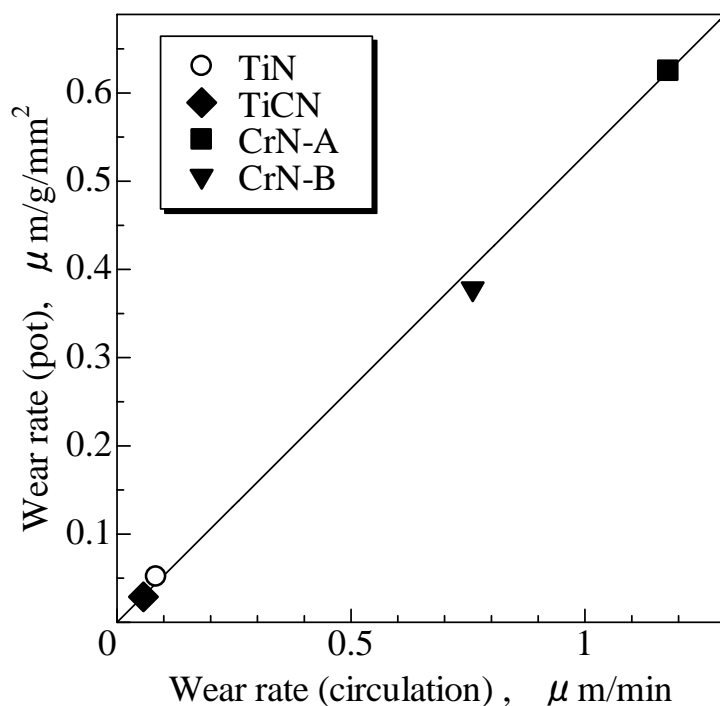


Fig. 4-18 Comparison of wear rates obtained by the circulation and pot MSE testers

4-4 結言

新規に製作したポット式 MSE 摩耗試験装置の特性と硬質薄膜評価法について研究して、以下の結論を得た。

- (1) スラリーは投射圧力が大きくなるほど流速が速くなる。また、スラリーは投射期間中定常的に投射される。単結晶 Si ウエハを用いて装置の特性試験を行い、結果の精度、再現性、信頼性が確認できた。
- (2) 摩耗率の表示として投射粒子量当りの摩耗量の単位を導き出し、その妥当性を示した。
- (3) ポット式 MSE 試験でも、従来の循環式 MSE 試験と同様に、硬質薄膜の被膜と基板を明確に分離した摩耗評価が可能である。また両試験装置による各種薄膜の摩耗率の大小関係とその相対比にはよい対応がみられた。
- (4) ポット式 MSE 試験装置は硬質薄膜の評価に有用であることが明らかになった。

参考文献

- [1] Holmberg, K., Matthews, A., Coating Tribology, Tribology Series 28, (1994), Elsevier, Amsterdam.
- [2] Hogmark, S., Jacobson, S., Larsson, M., Wiklund, U., In: Bhushan, B., Editor., Mechanical and Tribological Requirements and Evaluation of Coating Composites, Modern Tribology Handbook II, (2001) , pp. 931-963, CRC Press.
- [3] The Japan Society of Mechanical Engineers ed., Standard Method for Evaluating the Defects in the Coatings Made by Dry Processing, (1996), pp. 1-5, The Japan Society of Mechanical Engineers.
- [4] Iwai, Y., et al, Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test, Wear, Vol. 251 (2001), pp. 861-867.
- [5] Iwai, Y., et al., Evaluation of erosive wear resistance of TiN coatings by a slurry jet impact test , Wear, Vol. 261 (2006), pp. 112-118.
- [6] Hutchings, I. M., Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach, Tribology International, Vol. 31, Nos. 1-3 (1998), pp. 5-15.
- [7] Hogmark, S., Bromark, M., et al., Determination of coating erosion resistance using the mass-loss technique, Nordtrib'94 Sweden, (1994-6), pp. 207-214.
- [8] Yang, Q., et al., Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 188-189 (2004), pp. 168-173.
- [9] Hutchings, I. M., Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, (1992), p. 137, Edward Arnold,

London.

- [10] Suehiro, T., Fundamental study on slurry wear ,
University of Fukui Master thesis, (2002).
- [11] Hara, S., Yanagi, K., et al., Surface Topography
Measurement using Confocal Scanning Laser Microscope
and Functional Digital Filing, Journal of the Japan
Society for Precision Engineering, Vol. 64 , No.5 (1998), pp.
710-714.
- [12] Website, <http://orion.nagaokaut.ac.jp>

第5章 硬質薄膜の微小領域試験可能なMSE試験装置の開発と評価

5-1 緒言

硬質薄膜の特性評価法のアブレーシブエロージョン法^[1~5]によって特定される評価の尺度は、薄膜のトライボロジータ的な性状を比較判定出来るという特性をもっている。このような評価技術は薄膜の研究開発や、製造プロセスの品質管理技術には有用なものと認識されている。

この有用な技術を実用化すべく、第2、3章で非常に薄い被膜においても、膜単体と基板を明確に分離して評価出来る試験法（マイクロスラリージェットエロージョン法以下 MSE 法）を開発し提案した。この時点で摩耗率の単位は単位時間当りの摩耗量（深さ）であり他の同様な試験法との比較が出来ないとの問題があった。第4章でこの問題を解決すべく新しい試験法を提案した。この試験法の摩耗率の単位は単位投射粒子量当りの摩耗量（深さ）になった。

しかし、硬質薄膜の摩耗率の低いものを評価する場合に大量のスラリー投射が必要であるが、供給ポットが限られた量である為に手作業にて繰り返し運転回数を増さざるを得ず、精度・信頼性に不安を残していた。また投射面積が $3 \times 3 \text{ mm}^2$ であり単位面積に換算しなければならない煩雑さをかかえていた。このような問題は実用上のネックであり改善する必要がある。

本章ではポット式 MSE 装置に代えて、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ノズルを搭載した W ポット式 MSE 試験装置を試作した。試験装置の特性と信頼性を調べると共に、摩耗率の単位がポット式と整合の取れることを検証した。さらに、摩耗率の低い薄膜でも利用できること、すなわち、同一スラリーで長時間評価に使えることで、超硬質薄膜の評価に対する汎用性・有用性があることを検証した。

5-2 試験方法と供試材料

5-2-1 W ポット式 MSE 試験装置

試作した W ポット式 MSE 試験装置は一定容量のスラリーが入る攪拌器付き密封型供給ポットと、ポットから導かれたスラリーを圧縮空気にて高速に加速噴射するノズルユニットと、投射後のスラリーを全量貯留した後圧送する機能をもった攪拌器付き密封型回収ポット、及び圧力を制御する空気圧制御ユニットで構成されている (Fig.5-1、5-2)。供給ポットにはノズルにスラリーを供給する配管がセットされスラリーを圧送する為にレギュレーターで制御された圧縮空気を加える機構が接続され、また回収後のスラリーを再び貯留する為の回収ポットからの配管が接続されている。ノズルユニット部には供給ポットから設定圧力に保たれたスラリーの導入口と、そのスラリーを混合しかつ加速するため、レギュレーターで制御された圧縮空気の接続口がある。試験片は、ノズル噴出口近傍直下に噴流と試験面の相対角度と距離を設定し固定する。投射されたスラリーは、周囲に飛散しないよう密封型カバーで覆われ、全量回収ポットに貯留される。密封型カバー内の投射部圧力が大気圧に維持される様に、排気システムが具備されている。回収ポットには一回の動作終了後貯留されたスラリーを供給ポットに移送する為に圧縮空気を利用して圧送する機構が具備されている。ノズルは、超硬合金製で出口断面形状は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の正方形である。供給ポットと回収ポットの容量は同一で 1.2kg である。

動作手順は、まず容器に粒子と水を所定の濃度と容量になるように計量してスラリーを作る。このスラリーを供給ポットに入れスラリー圧力 (以下 P_{slu}) と投射圧力 (以下 P_{air}) を設定する。投射動作は自動で行われ、スラリー量が設定された積算流量計の値になると 1 サイクル試験が終わる。評価に必要な摩耗量はこのサイクルを複数回繰り返して得ることが出来る。

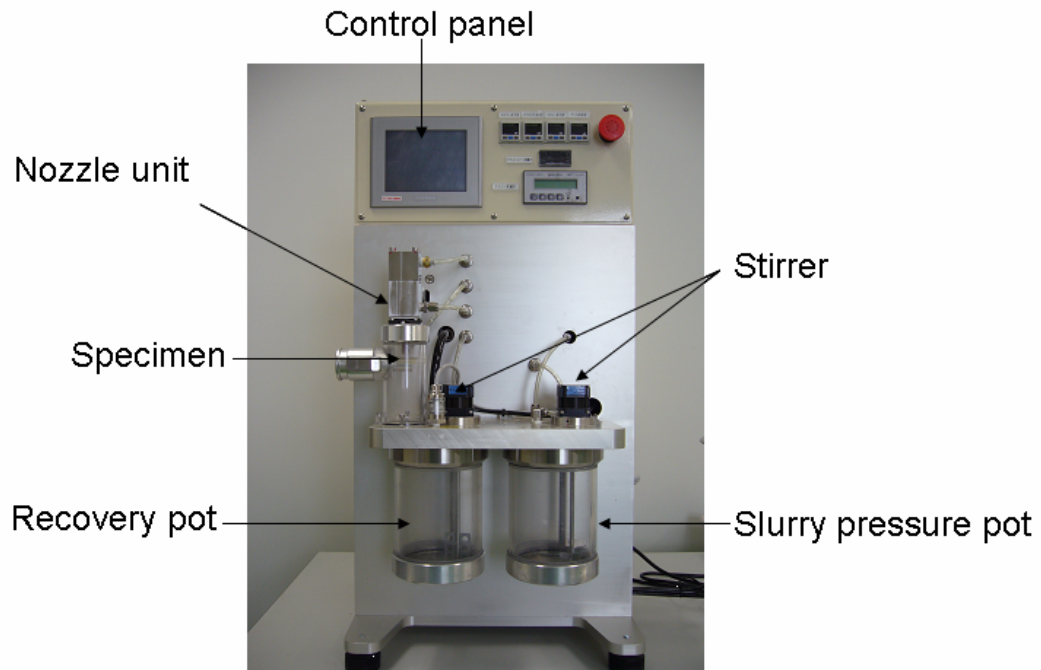


Fig.5-1 ダブルポット式 MSE 試験装

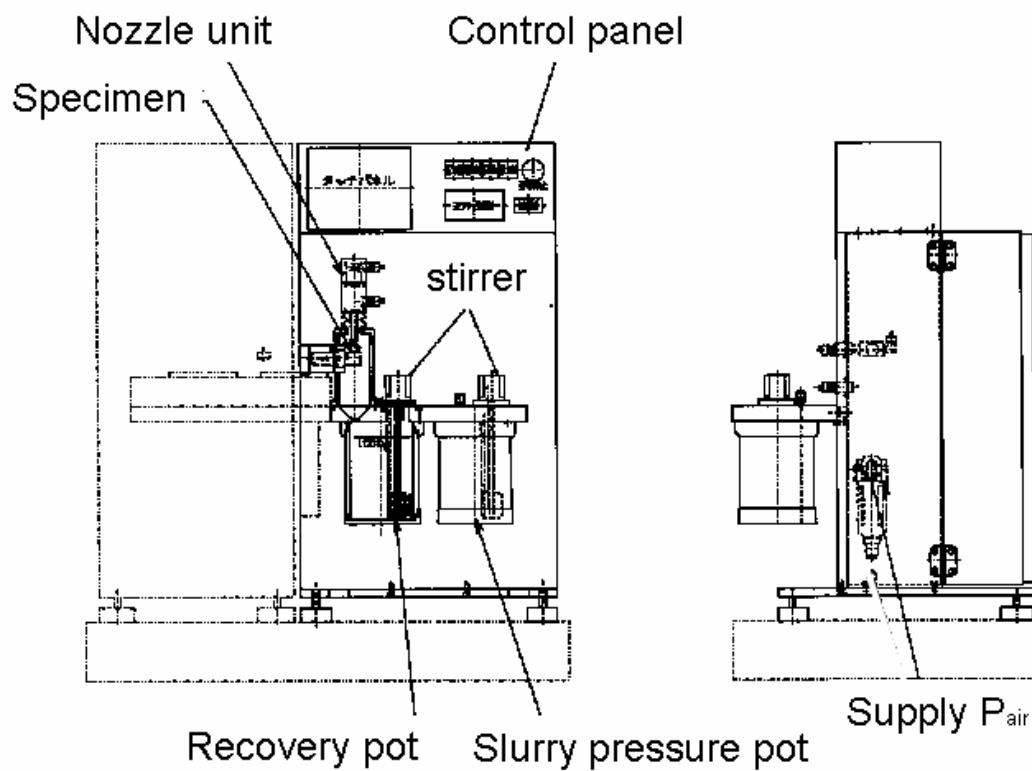


Fig.5-2 試験装置の概略

5-2-2 試験方法

衝突させる粒子は不定形アルミナ粒子で平均粒子径 $1.2\mu\text{m}$ 硬さは $\text{HV}=1800\sim 2000$ ^[5]である。粒度分布図を Fig.5-3 に示す。水は膜ろ過による室温の純水を用いた。所定濃度のスラリーは電子天秤(感度 0.01mg) の上にビーカーを置き先ず水の重量を計測し次に粒子を加える手順で作成した。摩耗量は摩耗痕中央の断面形状を測定し、試験前の表面からの摩耗深さで求めた。計測は摩耗深さの大きいものは波長コンフォーカル式非接触三次元表面形状測定器^[6,7]を用いて計測し、摩耗深さの小さいものは光干渉方式非接触三次元表面形状測定器^[8]を用いて計測した。

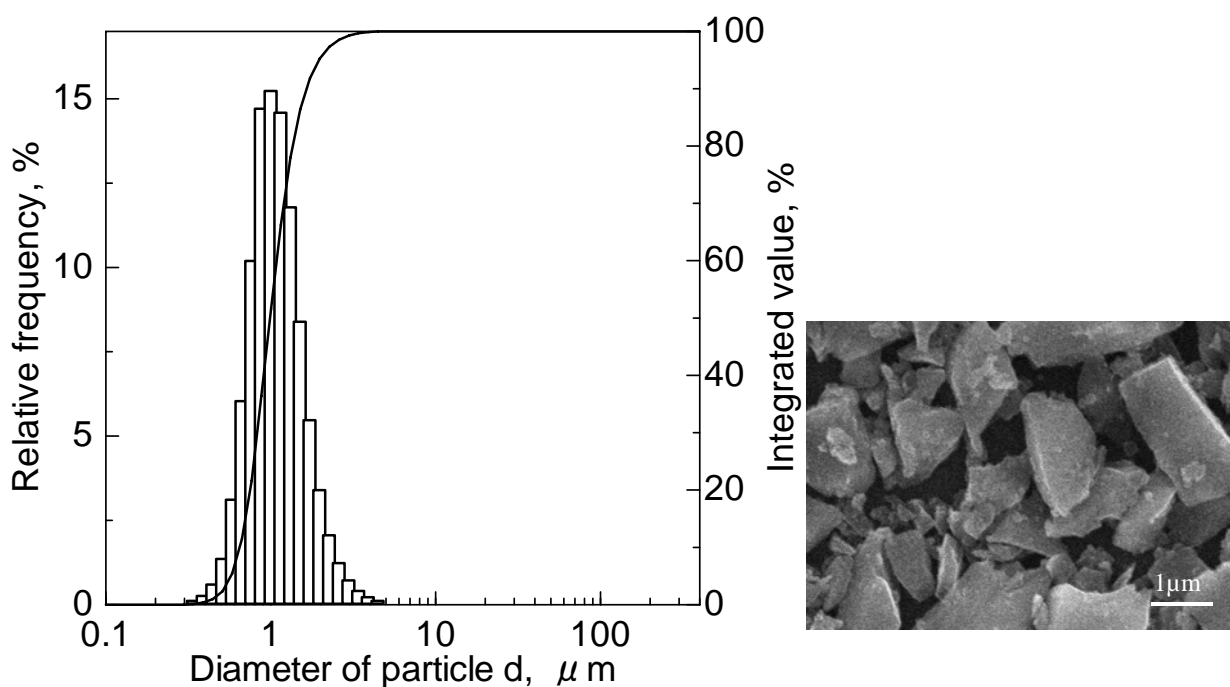


Fig.5-3 不定形アルミナ粒子

5-2-3 供試材料

装置自体の機能を評価する試験では、試験片として材質の均質性が良く品質のバラ付きが少ない単結晶 Si ウエハ（100 面）（以下 Si ウエハ）を用いた。硬質薄膜の試験では産業で広く実用に供されている汎用被膜を選定した。基板に調質済みの SUS420J₂を採用し、被膜に TiN, TiAlN, DLC, TiN+CrN の 4 種類を選び、試験片とした。表面粗さ Ra は触針式粗さ計で、硬さはバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた超微小押し込み硬さ試験機で測定した。Si ウエハの表面粗さは Ra=0.001 μ m 硬さは 13.8GPa（押し込み荷重：49mN）であった。各被膜性状は Table5-1 に示す。

Table 5-1 被膜と基材の特性

	Substrate			Coating				*49mN
	Material	Ra (μ m)	HV	Technique	Thickness (μ m)	Ra (μ m)	Hardness* (GPa)	
TiN-A	High-speed steel	0.004	760	HCD	2.0	0.1	26.1	
TiCN	Cold work steel	0.1	700	REB	3.0	0.2	54.2	
CrN-A	Cold work steel	0.1	700	REB	3.4	0.01	23.7	
CrN-B	SUS304	0.005	210	MS	2.0	0.004	26.0	

	Substrate			Coatings				*100mN
	Material	Ra(μ m)	Hardness(GPa)	Technique	Thickness(μ m)	Ra(μ m)	Hardness*(GPa)	
TiN-B	SUS420J ₂	0.1	5.7	HCD	2.8	0.052	22.5*	20mN
TiAlN		0.1	5.7	HCD	3.1	0.33	20.0*	28mN
DLC		0.1	5.7	HCD	2.4	0.17	15.7*	10mN
TiN+CrN		0.1	5.7	HCD	3.0 / 1.5	0.02(CrN)	18.3*	6mN

5-3 実験結果及び考察

5-3-1 装置の特性

5-3-1-1 ノズルの投射特性

本研究のノズル投射断面は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ であり、ノズル構造は従来型 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ と相似に設計されている。Pslu を Pair の 95% と設定し、Pair の設定圧力変化におけるスラリー投射量の関係を調べた (Fig.5-4)。c=3mass% のスラリー 1kg 以上を供給ポットに入れ積算流量計が 1000cc を示すまでの時間をストップウォッチで測った。この時積算流量計の値と実投射量が合っているかをポットに 1000cc の位置に印を付けて同時確認した。各設定圧力で 3 回試験して、その平均値で示した。スラリー投射時間の相対誤差は Pair=0.20, 0.30, 0.40MPa の順に 0.37, 0.40, 0.66% で非常に小さい。Pair が大きくなるほどスラリー投射量が多くなる関係は従来型 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ノズルと同様な傾向を示している。

積算流量計の設定値とスラリー投射量の関係を調べた (Fig.5-5)。Pair をスラリー流速の最も速くなる 0.40MPa に固定し、積算流量計の設定を任意の値にし、投射に要する時間をストップウォッチで計測し、それぞれ 3 回の試験の平均を示した。スラリー投射量は直線的に変化し、再現性も良い。スラリー投射量と積算流量計の設定値が一致していることからスラリー投射量の設定は信頼できることを示している。また、小量投射から大量投射までが直線的であることよりスラリーは投射期間中安定的に定常的に投射され続けることが判った。

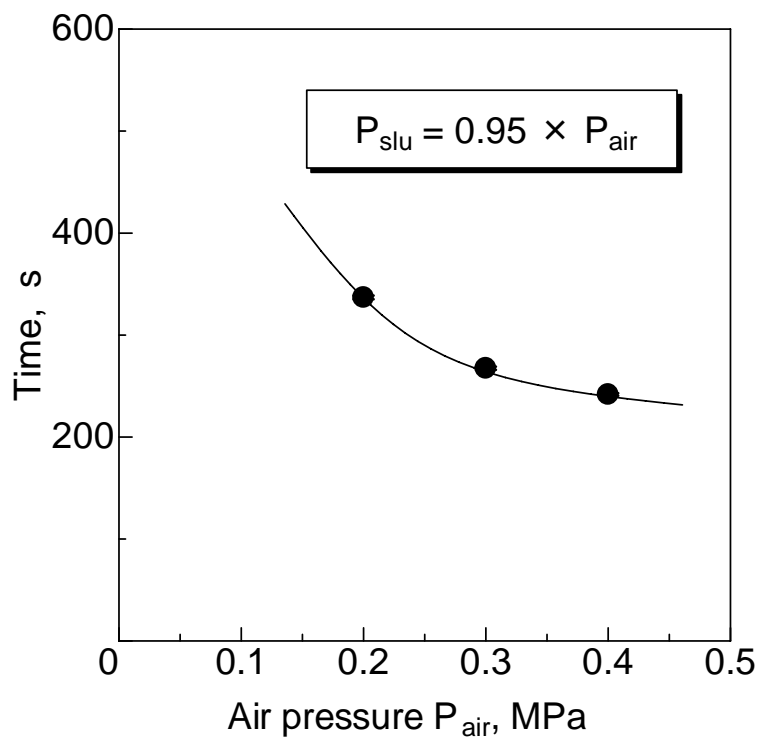


Fig.5-4 投射圧力とスラリー投射量の関係

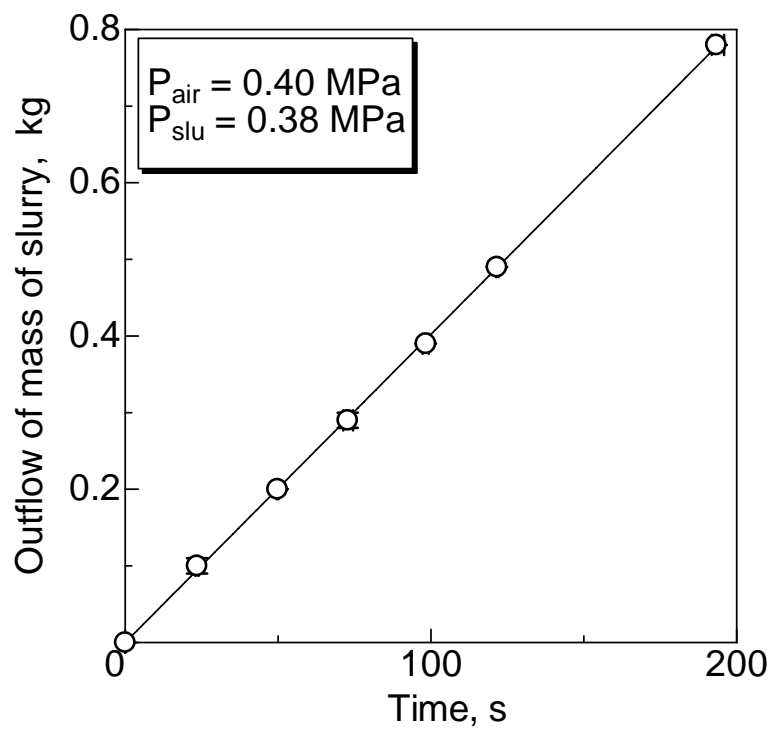


Fig.5-5 投射期間中のスラリー投射量の変化度合い

5-3-1-2 ノズルの摩耗特性

Si ウエハに投射したときの摩耗痕状を Fig.5-6 に示す。Pair=0.40MPa, c=3mass%にし、スラリーを投射後に非接触3次元形状測定器で計測し画像処理したものである。摩耗痕の形状はノズル断面 $1 \times 1 \text{mm}^2$ の角型がほぼ転写されていることが見て取れる。投射痕中央部断面のプロファイルの投射量の変化に伴う変化を調べた (Fig.5-7)。計測位置は図 5-6 の中央部に示してある A-A' として、スラリー投射量を変化させ、その都度の摩耗断面形状を触針式粗さ計で測定し、重ね合わせた。各スラリー投射量での摩耗断面の中央部深さはほぼ等間隔になっており、投射量と摩耗深さがほぼ比例関係であることが判る。また、断面プロファイルに異常な凸凹がなくスムーズな表面粗さであり、このことは粒子が均一に投射されていることを示している。

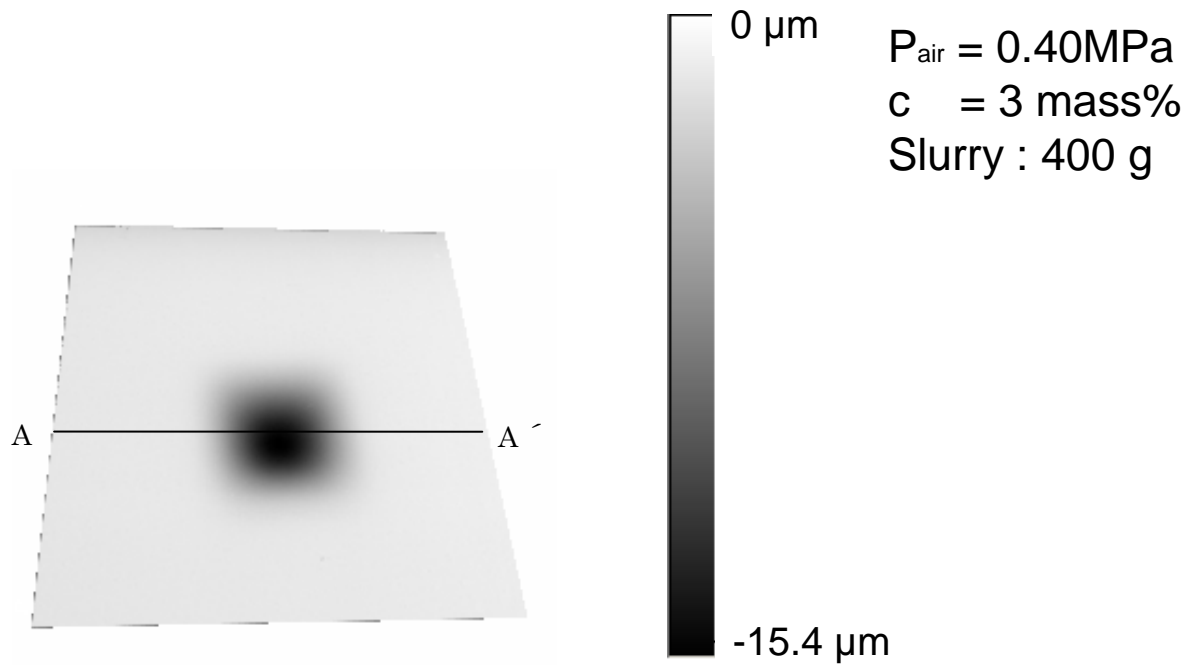


Fig.5-6 摩耗痕

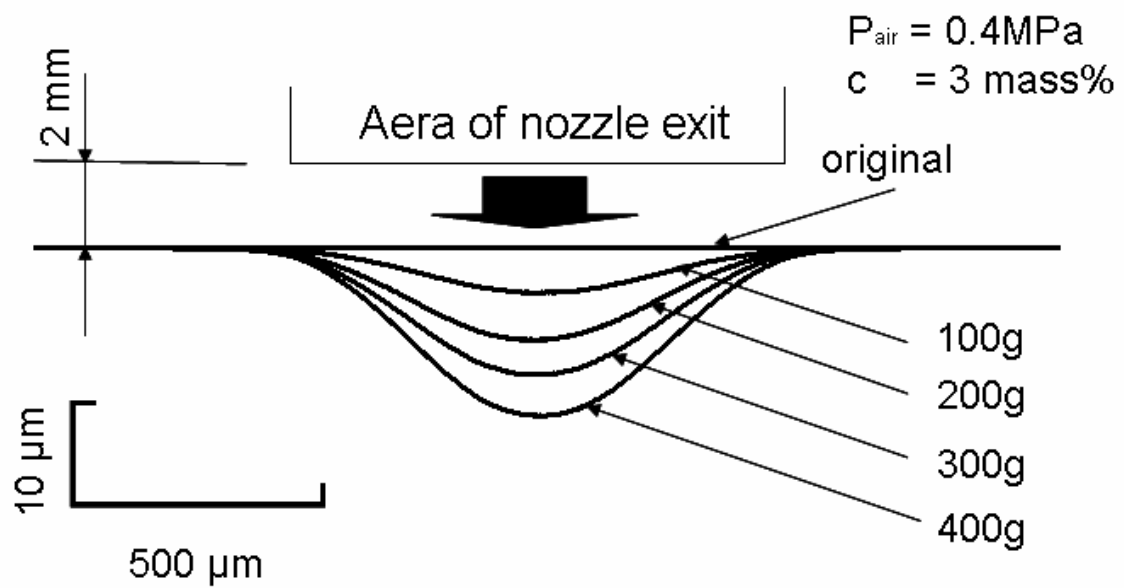


Fig.5-7 各投射量での摩耗痕の断面形状

投射粒子のノズル断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 投射面内の分布状態を確認する試験を行った。Si ウエハ上に $\text{Pair}=0.40 \text{ MPa}$ でスラリー 200 g を投射し光学顕微鏡で投射痕を観察した (Fig.5-8)。ノズル断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 内にほぼ均一に粒子が衝突していることが見てとれる。このことより、ノズル断面が小さな角型形状であっても広がりがなく、均一にノズル形状を転写していることより従来ノズル $3 \times 3 \text{ mm}^2$ と相似な性能であることを示している。第4章で述べたと同様に、投射痕を表面粗さで計測し、粒子投射強度の分布を測る方法を用いて投射面の表面粗さの分布を観察した (Fig.5-9)。投射面を 0.2 mm 単位で縦横に区切ったグリッドの中央部をレーザー顕微鏡に具備されている面の粗さを計測する機能を使って SzJIS で示した。投射前処女面の SzJIS は $0.10 \mu\text{m}$ で、ノズル断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の SzJIS の平均値は $0.58 \mu\text{m}$ で、中央部 $0.6 \times 0.6 \text{ mm}^2$ の平均値は $0.80 \mu\text{m}$ で、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 以外の平均値は $0.25 \mu\text{m}$ であり、それらの比は $1 : 1.8 : 0.2$ であった。摩耗痕 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の SzJIS は処女面と較べて著しく増加していること、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 外の粗さが低いこと、衝突後のスラリーが中央部から端部に排除される途中でスラリー同士が物理的に干渉することなどを考慮すると、ノズル断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ が転写された投射面にスラリー中の粒子がほぼ一様に衝突していると言える。

投射痕がノズル断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の形状を転写していること、投射スラリー量と摩耗深さの関係が等間隔に進行すること、投射粒子が摩耗痕全体にほぼ一様な衝突をしていることから、投射された粒子はノズル断面積以外に拡散することなく均一に投射面に衝突していると言える。しかし実際の摩耗断面 (Fig.5-7) は粒子干渉などの要因がからみ合い、楕円形状に摩耗している。そこで摩耗深さの計測位置は粒子干渉の頻度が多いと考えられる端部はさけて、摩耗痕中央部の最大摩耗深さ部とした。

$\text{Pair}=0.40 \text{ MPa}$ で $c=1, 2, 3 \text{ mass\%}$ に変化させて Si ウエハの摩耗試験を行なった (Fig.5-10)。各スラリー濃度それぞれ3回試験の結

果を示した。摩耗曲線は直線となり、その傾きはスラリー濃度に伴って大きくなり $C=1, 2, 3\text{mass}\%$ の順に単位スラリー量(g)当たり $0.043, 0.023, 0.015\mu\text{m}$ となった。この結果を単位粒子量当りの摩耗深さである摩耗率に書き換えてみる。投射ノズル断面積は単位面積とおなじ $1\times 1\text{mm}^2$ であることより、スラリーの濃度差、すなわちスラリー重量と粒子重量の比を換算することである。Fig.5-11 は Fig.5-9 の横軸を投射粒子量にしたもので、異なるスラリー濃度での摩耗曲線は1本の直線にほぼ重なり、その傾きは $1.4\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2/\text{g}$ となり相対誤差は7%であった。濃度の異なる実験条件での相対誤差は小さいと言える。これはSiウエハの単位面積における投射粒子量当りの摩耗量、すなわち摩耗率となる。

本ノズルの限界摩耗深さを調べる試験を行なった (Fig.5-12)。Pair=0.40MPa, $C=3\text{mass}\%$ とし3回試験の平均値で示した。摩耗痕中央部の最大摩耗深さは深さ $40\mu\text{m}$ までほぼ直線的に増加している。投射に依り摩耗痕形状が深さの増加に伴い刻々と変化しているが、中央部の摩耗は投射粒子量に比例して $40\mu\text{m}$ までは直線的であることより計測位置を投射痕中央部とした正当性の裏付けとなった。さらにこの結果は硬質薄膜の厚さが通常 $10\mu\text{m}$ 以下であることより、充分余裕をもって評価できることを示している。以上のことより本ノズルの摩耗特性は、従来ノズル $3\times 3\text{mm}^2$ と同等に信頼性、再現性をもって摩耗試験が出来ることが判った。又、ノズル断面積 $1\times 1\text{mm}^2$ であることより投射粒子量当りの摩耗量、すなわち摩耗率が簡易に導き出せる。さらに従来ノズル $3\times 3\text{mm}^2$ の $1/9$ のスラリー使用量で試験できることで、省エネルギーかつ長時間試験にも対応出来ることが判った。

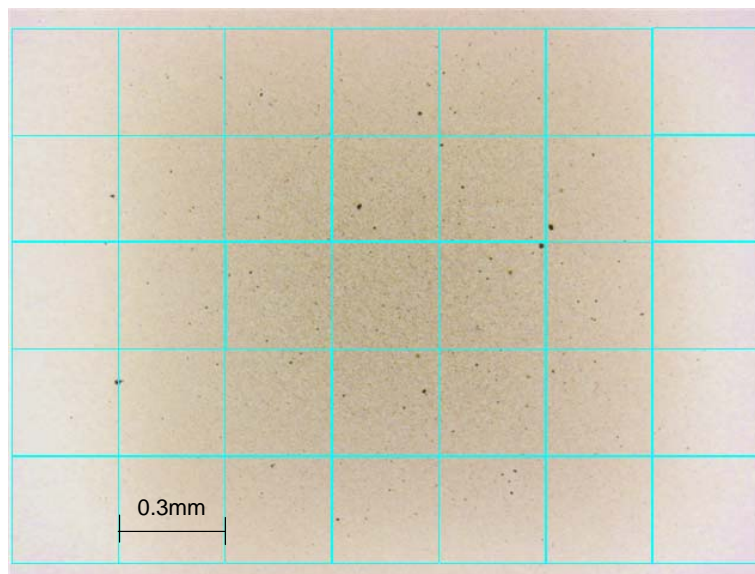


Fig.5-8 スラリー200g 投射後の Si ウエハの摩耗痕

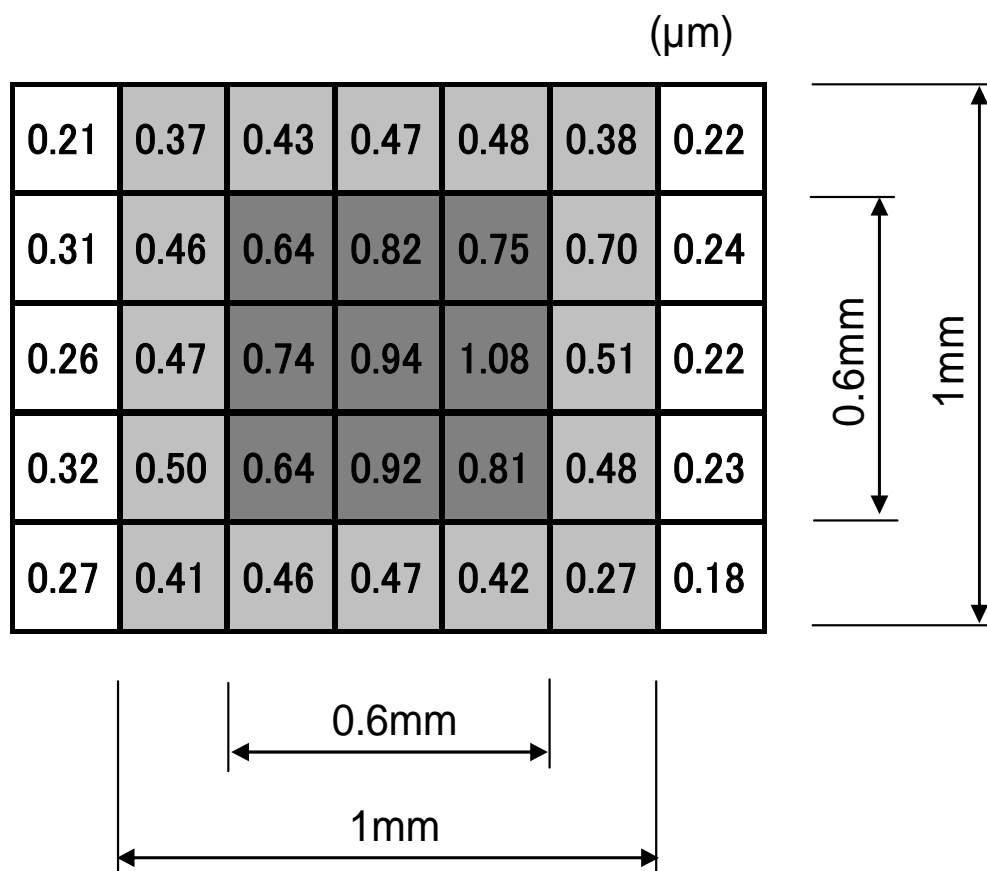


Fig.5-9 Fig.5-8 の摩耗痕による SzJIS の分布

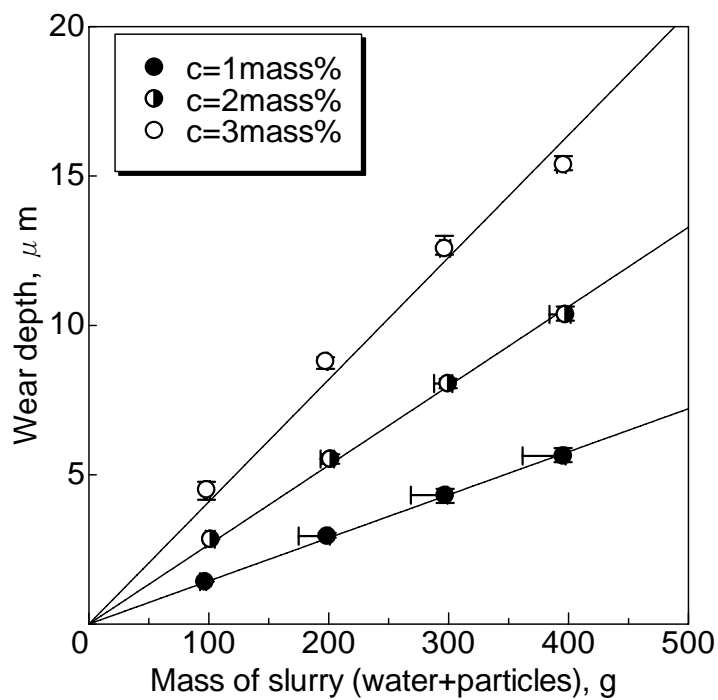


Fig.5-10 スラリー量と摩耗深さの関係

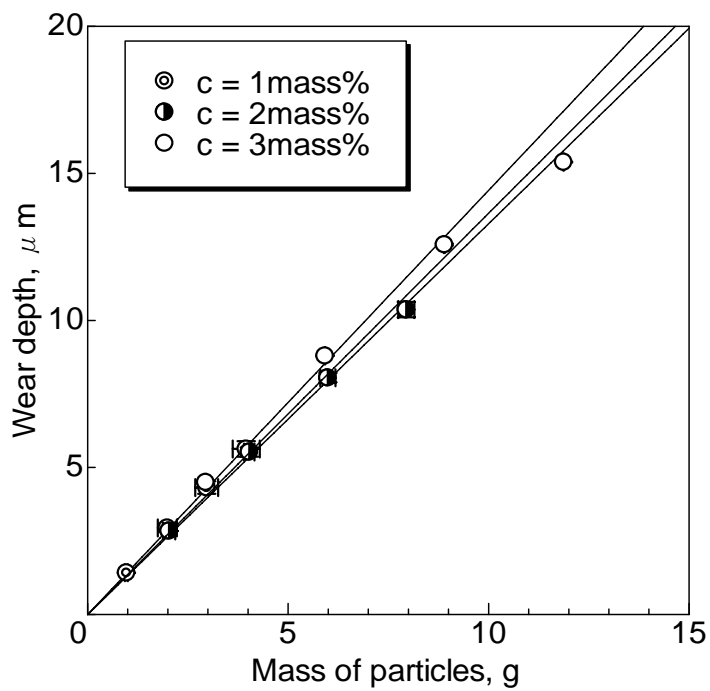


Fig.5-11 スラリー濃度 1,2,3 mass%での投射粒子量と摩耗深さの関係

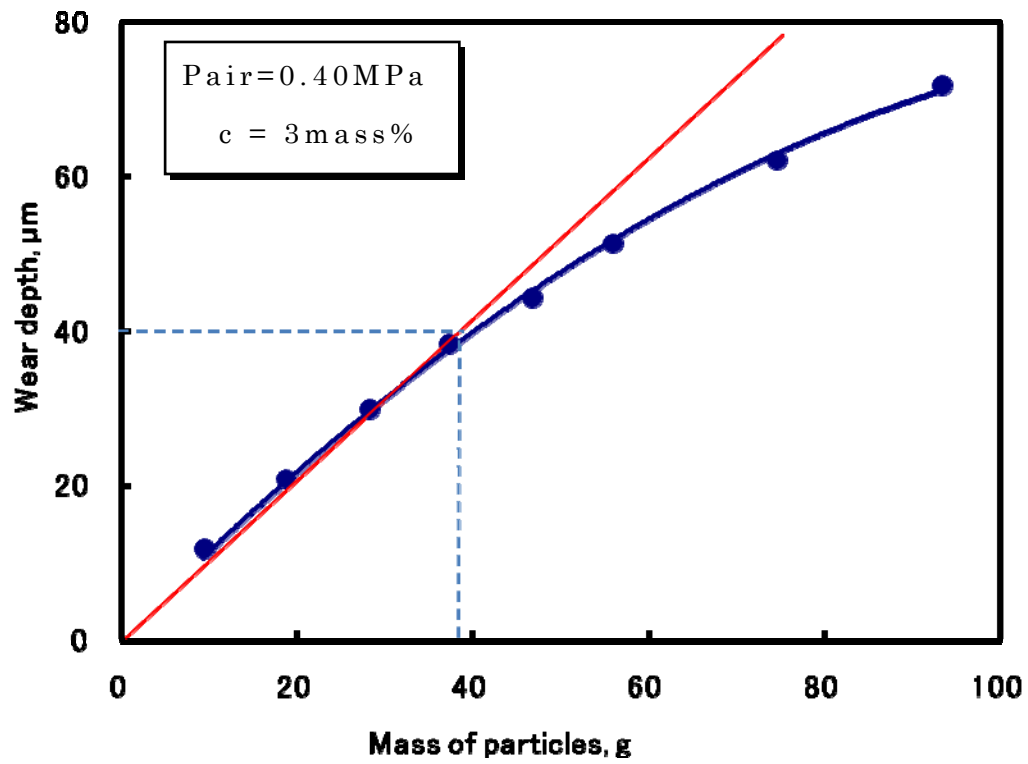


Fig.5-12 Si ウェハにおける投射粒子量と摩耗深さの関係

5-3-1-3 硬質薄膜の摩耗試験

SUS420J₂基板にTiNを成膜した試料を用いて摩耗試験を行いその摩耗進行度合いを断面形状で示した (Fig.5-13)。Pair=0.40MPaで $c = 3\text{mass}\%$ で固定し、スラリー500g毎の投射後の断面形状を重ね合わせた。表面のTiNの摩耗はゆっくり等間隔で進行してゆくが、スラリー1500g投射以降、すなわちTiNが貫通したと考えられる時点より、断面形状の中央部により激しい摩耗が進行していることが見て取れる。被膜の摩耗進行速度と基板の摩耗進行速度の明らかな違いより、基板に影響されず被膜単体を摩耗評価出来ていることを示している。又、摩耗深さの計測位置が中央部の最深部と決めた事は断面形状から判断して被膜においても妥当と言える。

TiNを用いてスラリー量と摩耗深さの関係を調べた (Fig.5-14)。Pair=0.40MPaで $c = 1, 2, 3\text{mass}\%$ でそれぞれ3回試験を行い平均値で示した。参考のため基板単体の摩耗試験結果も同時に示した。いずれの濃度においても摩耗の進行は試験開始後の被膜の摩耗による直線とその後の基板の摩耗に依る傾きの大きな直線で表わされる。濃度によってそれぞれの直線の傾きは異なるが、被膜と基板の交点に対応する摩耗深さは被膜の厚さ ($2\mu\text{m}$) と一致する。このことから、本試験は基板に影響されず被膜単体を摩耗評価出来ていることを示している。

この摩耗試験結果 (Fig.5-14) を単位投射粒子量当りの摩耗量、すなわち、摩耗率に変換してみた (Fig.5-15)。摩耗率は $c = 1, 2, 3\text{mass}\%$ の順にTiN被膜で $0.040, 0.037, 0.041\mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{g}$ 、基板で $0.48, 0.42, 0.47\mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{g}$ となる。 $c = 3\text{mass}\%$ における基板単体の摩耗率は $0.56\mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{g}$ である。基板の相対誤差が比較的大きいことと基板単体の摩耗率よりも被膜下の摩耗率が低くなっていることは、被膜の貫通時点での基板露出面積が中央部のみで小さく、又断面形状に見られる様に段差形状になっており、このことがスラリーの相互干渉を大きくした結果と考えられる。摩耗率差の大

きい多層膜や界面の評価時は考慮しておく必要がある。しかし、試験そのものの信頼性を大きくそこなうような結果ではない。

TiAlN 及び TiN/CrN 2層膜の摩耗試験を行った(Fig.5-16、5-17)。投射条件を Pair=0.40MPa で c=3mass% と固定して行った。いずれの試験でも被膜と基板や2層膜を明確に分離し、かつ直線的な摩耗曲線が得られた。TiAlN, TiN/CrN の順に摩耗率は被膜が 0.078, 0.050/0.33 $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{g}$ で基板が 0.63, 0.58 $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{g}$ になった。以上の結果から、本試験はノズル断面積が単位面積であることより、容易に摩耗率が算出できることかつ、被膜特性の違いを明確に比較できることがわかった。

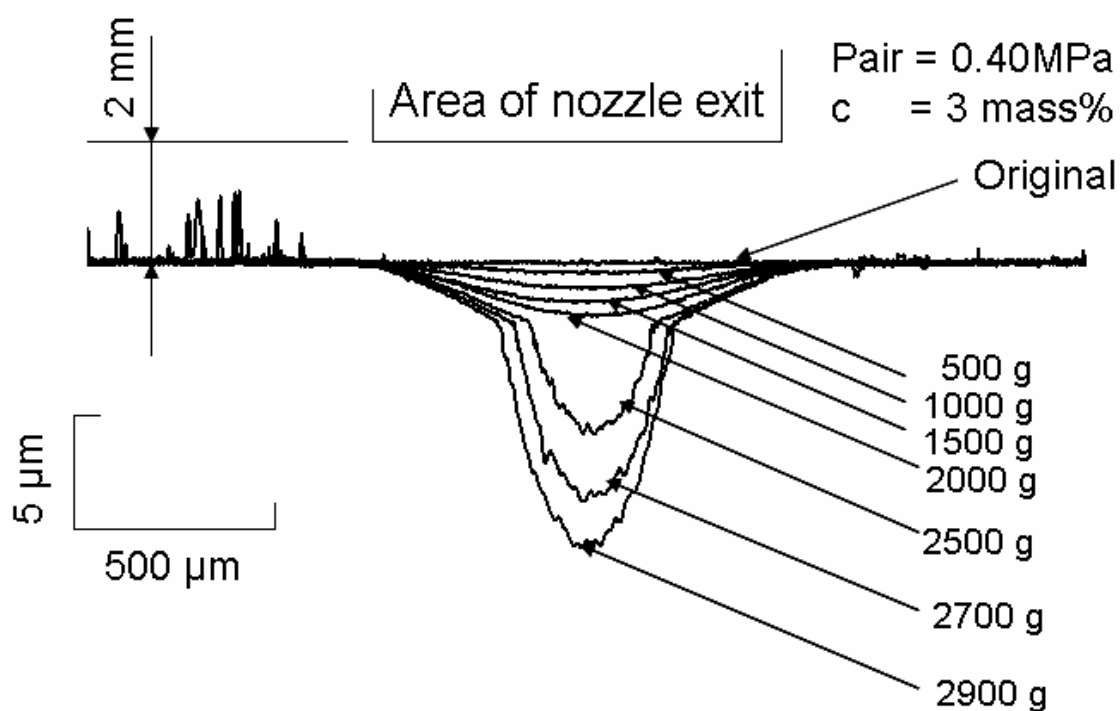


Fig.5-13 TiN 被膜の摩耗痕の断面形状の変化

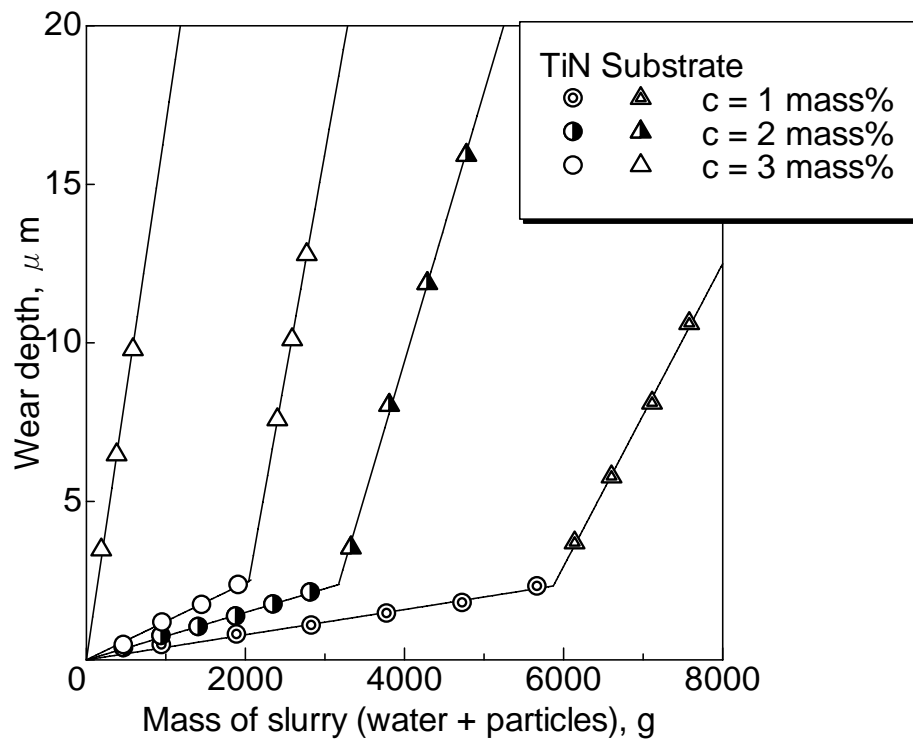


Fig.5-14 スラリー濃度 1, 2, 3 mass%のスラリー量と摩耗深さの関係

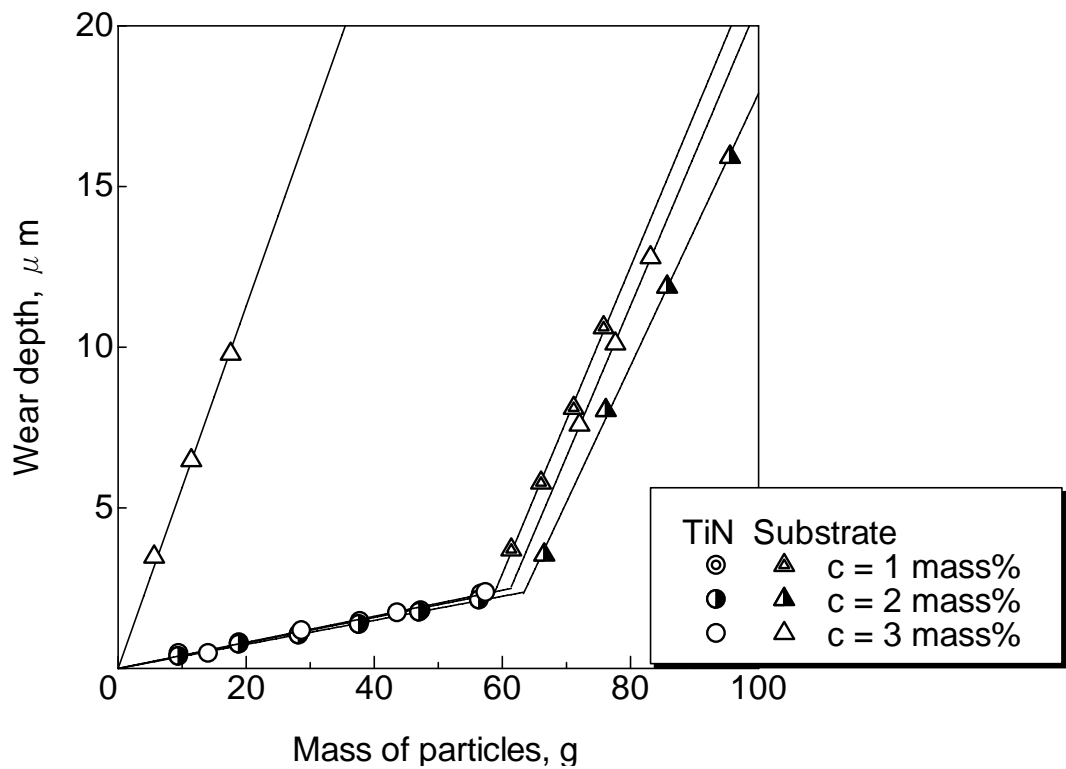


Fig.5-15 投射粒子量と摩耗深さの関係

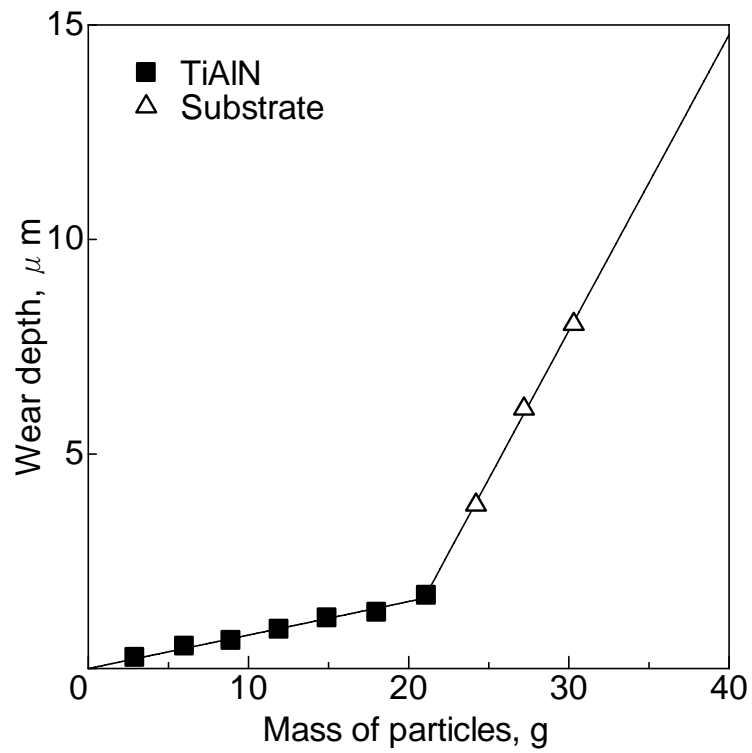


Fig.5-16 TiAlN の摩耗曲線

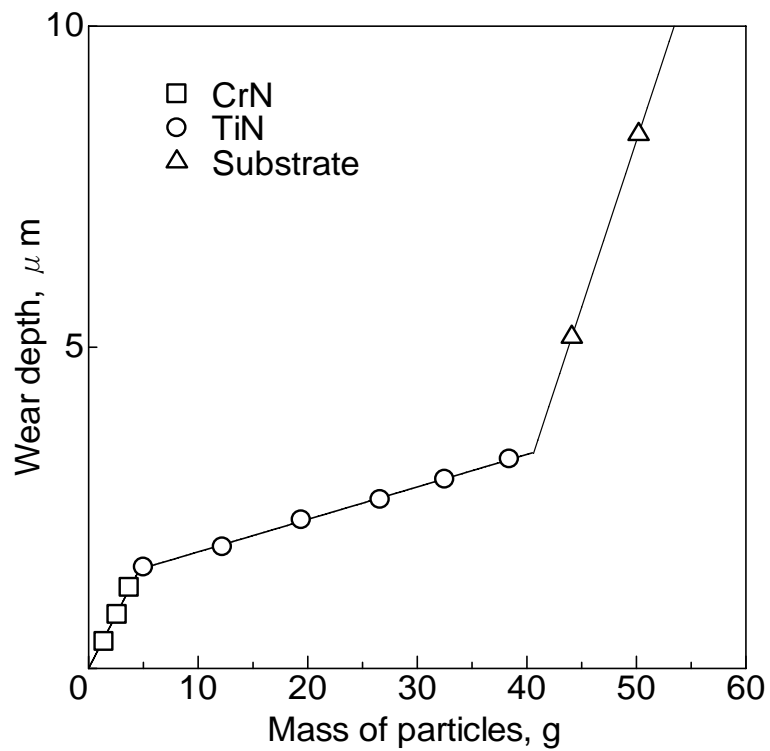


Fig.5-17 TiN/CrN 2層膜の摩耗曲線

5-3-1-4 超硬質薄膜の摩耗試験

投射アルミナ粒子の硬さよりも被膜の硬さが高い DLC の摩耗試験を行なった(図 5-18)。被膜と基板を分離した摩耗曲線が得られ、また、被膜の厚さも $2\mu\text{m}$ と読み取れた。被膜の摩耗率は $0.0024\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2/\text{g}$ となり TiN や TiAlN の摩耗率よりも 1 桁低い値となった。この DLC は押込み硬さで 15.7GPa (10mN) とあまり高くなかったが、摩耗率は他の被膜よりも低い値となった。投射粒子と被膜の硬さの差や、被膜結晶強度などが摩耗メカニズムに影響している結果と考えられるが、詳細は不明である。粒子の硬さが被膜の硬さよりも低いにもかかわらず摩耗が進行しその摩耗曲線が直線となることから本試験法は超硬質薄膜の摩耗評価が出来ることがわかった。

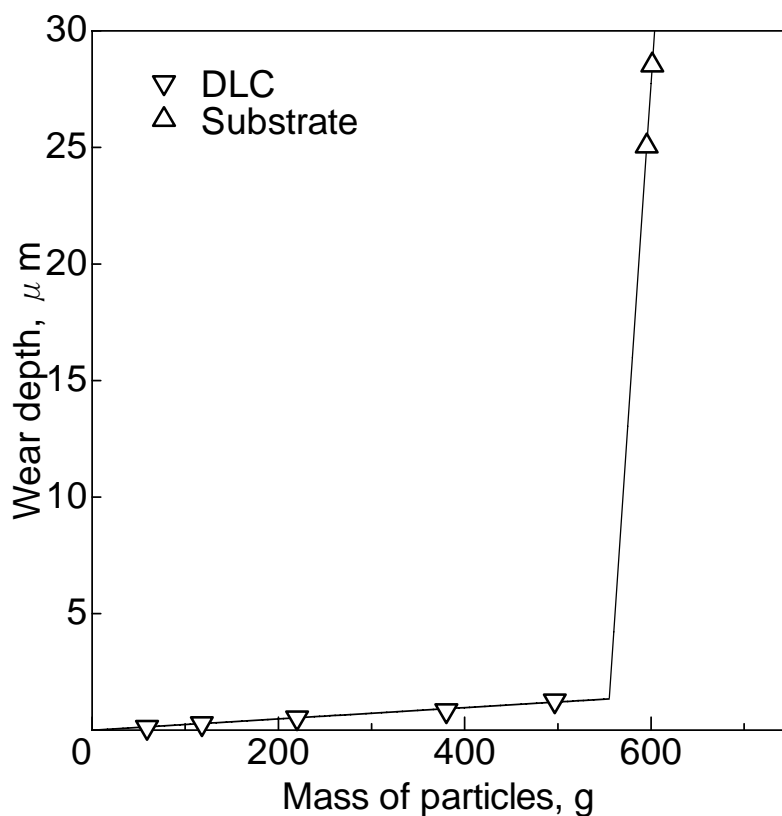


Fig.5-18 DLC の摩耗曲線

5-4 結言

新しく開発したダブルポット式 MSE 試験装置の特性と硬質薄膜評価法について研究して、以下の結論を得た。

- (1) 新しいダブルポット式 MSE 試験装置は従来型ポット式 MSE と同様な特性があることが確認出来、連続自動制御された結果の試験値は精度・再現性・信頼性が良いことの確認が出来た。
- (2) 従来 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ノズルに変えて $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ノズルはより微小領域の評価が可能になり、かつ同一のスラリー量で摩耗深さが深く評価出来ることより試験装置の簡便性と汎用性が高いことがわかった。
- (3) 摩耗率算出においてノズル断面が単位面積 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ であることにより、複雑な計算をせずにより済み簡易になった。
- (4) 硬質薄膜の評価においても従来法と同様に信頼性かつ、被膜特性の違いを明確に比較出来ることが判った。
- (5) DLC を代表とした超硬質膜の摩耗評価が可能なことがわかった。

参考文献

- [1] Holmberg, K. Matthews, A. Coating Tribology, Tribology Series 28, (1994), Elsevier, Amsterdam.
- [2] I. Hutchings, Tribology International, 31, Nos. 1-3 (1998), pp. 5-15.
- [3] S. Hogmark, M. Bromark, et al, Nordtrib'94 Sweden, 6 (1994), pp. 207-214.
- [4] Q. Yang, et al, Surface & Coatings Technology, 188-189, (2004), pp. 168-173.
- [5] Hutchings, I. M., Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, (1992), p. 137 Edward Arnold, London.
- [6] 原 精 一 郎 , 柳 和 久 , 松 尾 慎 , 山 田 隆 一 , 精 密 工 学 会 誌 , 64, 5, (1998), pp. 710-714
- [7] Website, <http://orion.nagaokaut.ac.jp>
- [8] Website, <http://www.sc.tv/user/torayins/sp-500>

第6章 MSE 評価技術の特性と展望

本研究で判明した新しい知見を角度を変えて整理し、その結果から見えてくる未来への展望を述べる。

6-1 摩耗量の尺度

本研究では多角アルミナ粒子で平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ 、スラリー濃度 3mass%と条件を固定して推進した。また、初期の試験では一定流量が投射されていることを前提に時間関数で摩耗深さを、後期においては粒子量を関数に摩耗量（深さ）を計測し、比較評価する手法を採った。

注目すべきは、硬質被膜においてその摩耗の進行速度や量(縦軸)は十分な余裕をもった投射時間や投射量(横軸)の単位で計測されていることにある。一例を TiN の試験 (Fig.6-1) で示すと、縦軸 $2\mu\text{m}$ を摩耗させるに、横軸で時間の場合 10min、粒子量の場合 35g となっている。横軸を制御可能な最小単位にしてみると時間の場合は「秒」、量の場合は「g」となる。これは時間又量を単位とした摩耗率であるがそれぞれ

$$\frac{2\mu\text{m}}{10\text{min}} \times \frac{1}{60} = 0.0033 \frac{\mu\text{m}}{\text{sec}} = 3.3 \frac{\text{nm}}{\text{sec}} \text{****(時間単位)}$$

$$\frac{2\mu\text{m}}{35\text{g}} = 0.057 \frac{\mu\text{m}}{\text{g}} = 57 \frac{\text{nm}}{\text{g}} \text{***** (粒子量単位)}$$

となる。ナノメートルの単位で摩耗を進行させ評価出来ることを示している。

単位粒子量をノズルより投射した場合に、衝突面の同一ポイントに何個の粒子が投射されるかを計算にて求める。粒子の大きさを平均粒径 ($1.2\mu\text{m}$) とし形状をサイコロ状の角形と仮定し、比重を 3.78 とすると、粒子 1g 当りの粒子数は

$$\frac{1\text{mm}^3}{3.78} \times \frac{1}{(0.0012\text{mm})^3} = 153,096,218 \neq 1\text{億}5000\text{万個/g}$$

となる。又、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の面積に粒子を1段積みに密に並べると約700,000個であり、1gを投射した場合は約200段の粒子が同一面にくり返し衝突したことになる。実際の衝突痕の大きさは粒子が多角形状であることを考慮して粒子径の $1/10 \sim 1/100$ と考えられ同一点の実衝突回数は2~20個と予測される。摩耗の進行は計測単位重量投射で粒子が複数回衝突し、これが繰り返されることで安定的に一定量ずつの摩耗が継続されることになる。

このことから1ヶの粒子の除去量が限りなく少ないが大量の粒子がくり返し衝突させることにより摩耗の進行を実現するメカニズムと考えられる。ナノメートル単位の摩耗を信頼性をもって進行させる要点は膨大な数の粒子を常に制御しながら定量投射出来ることにある。さらに、摩耗尺度としての分解能力がナノメートルであることに加えて、連続摩耗の深さは数~数十マイクロメートルが可能となっていて、その比率は1000倍以上であり、幅広い摩耗率差の材料の評価に使えることを示している。

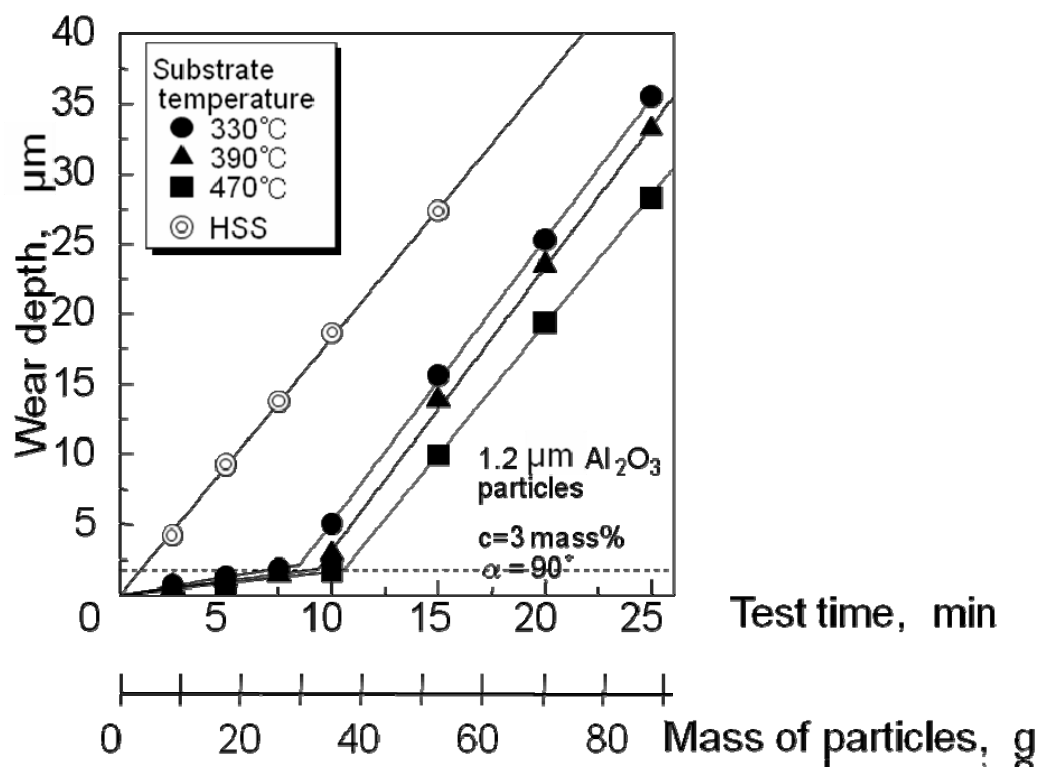


Fig.6-1 Maximum crater depth of the substrate (HSS) and the TiN coating as a function of test duration.

6-2 成膜プロセス管理への適用

第3章では TiN 被膜を成膜時の基板温度違いの条件で作成し、その実験結果を示した。基板温度が高くなるほど結晶配向性は (200) 面から (111) 面になる傾向を示し、同時に摩耗率がわずかずつでも低下するとの結果が得られた。そこで結晶配向性と摩耗率の関係を議論し、成膜条件の設計指針の方向性を示した。

この様に同一材料、同一プロセスにおいて成膜制御条件の差が膜質の差につながり、それを摩耗率の差としてスクリーニングできる事実は、工業的に考察すると、成膜プロセスの管理に使えることを示している。さまざまな CVD、PVD 成膜プロセスが工業的に利用されているが、どの方法においても、生産やコストの見地から、成膜室は多数の部品を同時処理している。このことは室内の条件にバラ付きが生じ、個々の部品、部位に品質の差が出ることになる。現実として品質のバラ付きは問題となっている。

わずかな品質の差が摩耗率の差として検出出来ることは、成膜条件の最適化や運転の高品質管理につながる。現在一般的な管理は膜厚測定や成分分析などで行われているが、これに加えて機能質として摩耗管理を加えることで、均一で再現性のある高品質な薄膜製造が可能になる。この様な目的の場合、今までの実験評価のプロセスを簡略化することが出来る。膜厚が判明している場合は Fig.6-2 に示すように 2 点計測で、膜厚が未知の場合は Fig.6-3 に示すように 3 点計測で評価出来る。

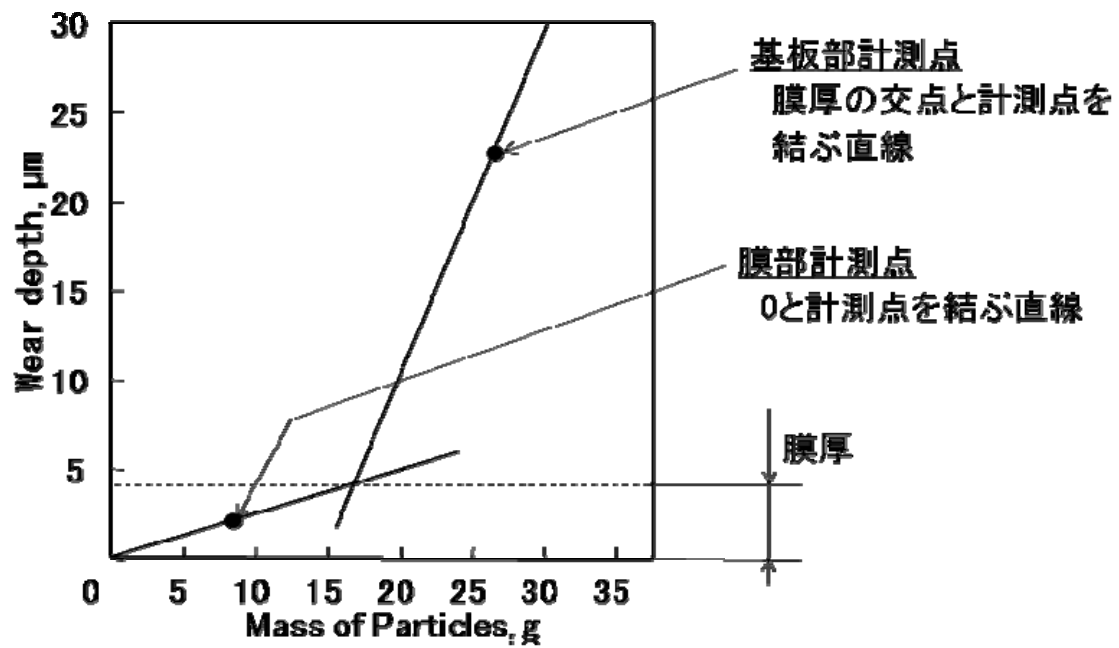


Fig.6-2 膜厚が既知の場合

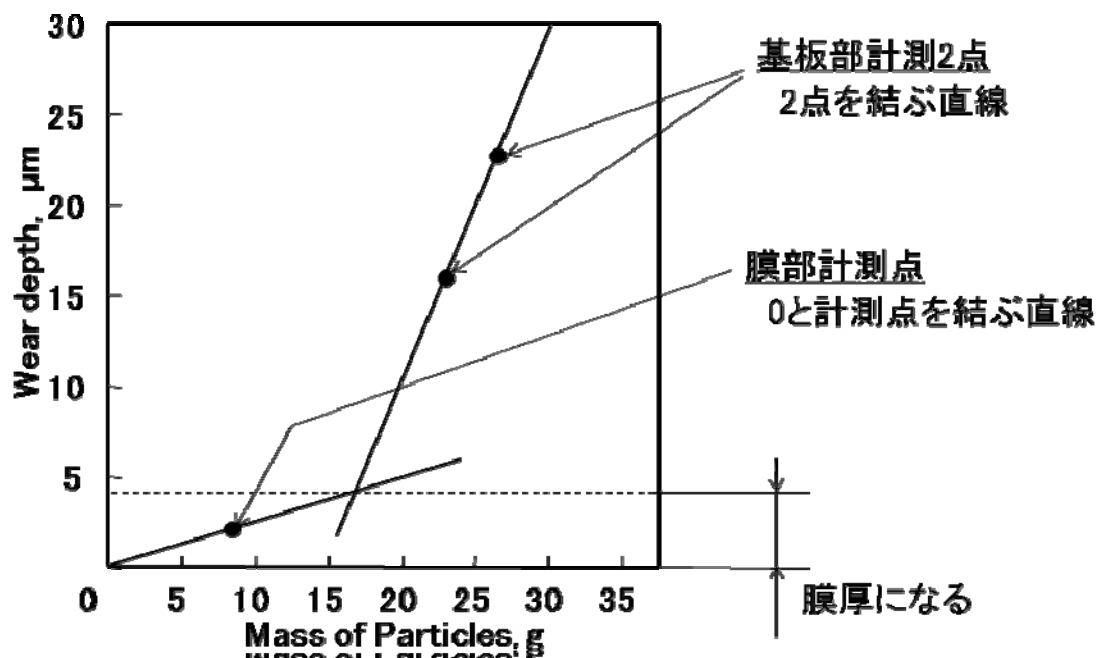


Fig.6-3 膜厚が未知の場合

6-3 評価装置の実用性

MSE 試験法の装置は本研究期間中に 3 つの大きな変革を供なった変更を行なった。まず、基本形はスラリーポンプに依るスラリー循環方式であった。この方式はウェットブラストの基本技術をそのまま小型化した方式で、特徴はノズルを $3 \times 3 \text{ mm}^2$ にし連続長時間試験が出来ることにあった。摩耗率の単位は時間軸であり、スラリー投射量の単位を採用出来なかった。実験の操作性や応用性は良く試験材の大小や硬質軟質試験材に幅広く対応できた。

次に、摩耗率の単位を投射粒子量当りの摩耗量にする目的で開発した装置がシングルポット式であった。この装置はスラリーポンプを使用せず、スラリーの加圧には圧縮空気方式を採用した。圧縮空気の圧力制御は精密に行うことが出来、装置の試験条件設定のくり返し再現性は向上した。粒子の投射量を特定する目的で一定容量のスラリーポットに一定濃度のスラリーを溜め、試験時には所定容量を投射可能な方式とした。投射したスラリー量と濃度が判っていることから単位面積当りに投射した粒子量が計算出来る。この結果摩耗率の単位を投射粒子量当りの摩耗量にすることが出来、他の同様な試験法とランキングの比較をすることが可能になった。しかし、ノズル断面積が $3 \times 3 \text{ mm}^2$ であることで単位面積当りの投射量の計算が煩雑なこと、ポット容量に限度があり、大容量連続投射が出来ないなどの問題が残された。

そこで、新たな W (ダブル) ポット式を企画した。ノズル断面積を $1 \times 1 \text{ mm}^2$ と単位面積にすることで単位面積当りの投射量計算の煩雑さを解決すると共に、同一容量のスラリー投射量が従来断面積 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ から $1 \times 1 \text{ mm}^2$ となり単位面積当りの摩耗量を 9 倍に増やすことができた。加えて、供給ポットと回収ポットの 2 つのポットをそなえ、それぞれ独立密封し自動制御にて回収ポットに貯留したスラリーを供給ポットに戻すことで、繰り返しスラリーを連続利用する方式を採用し、より長時間摩耗が可能となった。

以上の様な開発プロセスをへて、最新型の W ポット MSE 試験装

置は信頼性が確認され、他の同様な評価法とランキング比較が実現出来、かつ様々な種類の薄膜評価のみでなくさまざまな材料に幅広く対応出来て使い勝手が良いエロージョン摩耗試験装置として完成した (Fig.6-4)。



循環式MSE装置
1代目 (第2, 3章)



ポット式MSE装置
2代目 (第4章)



ダブルポット式MSE装置
最新 (第5章)

Fig.6-4 開発装置の変遷

6-4 今後の展望

試験法としての基本的な要件は装置の完成度と共にほぼ見極めることが出来た。しかし、薄膜の研究開発の現場や製造現場では次々と新しい種類が生まれており、それらの評価に手が付いていない状態である。評価事例の積み上げが今後の課題であり進めなければならない。事例の集積とフィードバックに依り本試験法はより進化、安定するものと考えられる。試験結果と評価内容などのデータベースの構築や応用事例の取組拡大を指向した推進が必要と考えられる。

第 7 章 結 論

本研究ではウェットブラスト技術を基礎として、より精密に繊細に制御することで硬質薄膜の新たなエロージョン評価方法への応用を目指して研究を重ねてきた。平均粒子径 $1.2\mu\text{m}$ と微細な多角アルミナ粒子を純水の中に 3mass% 混合したスラリーを硬質薄膜の表面に高速に連続投射することで、薄膜の性質に合わせた摩耗量が再現性良く得られ、摩耗抵抗のランキングが可能な方法であることが発見され検証された。この方式を組み込んだ装置開発においては、単位面積投射を実現したノズルの開発が出来たことで試験の標準化、簡易操作、長時間連続試験が可能になり薄膜の性質の違いを幅広く評価する装置として完成した。

本研究で得られた成果は以下の通りである。

第 2 章

循環式試験装置を使って平均粒子径 $1.2\mu\text{m}$ の多角アルミナ粒子の摩耗試験では摩耗がナノメートルスケールで起きていること、被膜された試験材を連続投射摩耗することで被膜と基板を独立分離して精密に評価出来ることが判った。摩耗曲線は摩耗時間と摩耗深さの関係で表わされ、被膜と基板それぞれ直線になりその交点は被膜の厚さと一致していた。最先端の実薄膜である単層膜、2 層膜、複数積層の多層膜の試験では、それぞれの被膜の摩耗曲線の傾斜に差が表れ、摩耗ランキングが明確に付けられることが確認された。これらのことより、微粒子を使った固体粒子衝突試験法が硬質薄膜の耐摩耗性評価のスクリーニング試験として有用であることを示した。

第 3 章

わずかに異なる条件下で作製された TiN 被膜の評価を通して本試験法の可能性を探った。PVD 法で作製された TiN 被膜は基板温度が高くなるほど高い摩耗抵抗を示した。同時に基板温度が高くなるに

したがって結晶の配向が $\{100\}$ から $\{111\}$ と変化していることが観察され、結晶配向から生ずる相対的に高い劈開破壊抵抗と摩耗抵抗が高くなることの関連が付けられた。加えて、摩耗後の表面平滑度が摩耗前よりも良くなっていることから、摩耗の単位は非破壊的として良いくらいの微小であること、したがって、被膜や基板にダメージなく評価出来ることを確認した。摩耗の単位は小さいにもかかわらず摩耗の進行速度は被膜厚さ $2\mu\text{m}$ を約 10 分で貫通できる速さである。これらのことより、本試験法はモルフォロジーと摩耗抵抗を含む硬質被膜特性の評価のスクリーニング試験として敏感でかつ迅速であるとの有用性を示した。

第4章

循環式 MSE 試験装置の有用性を生かし、評価の単位を他の研究機関の方式と比較可能にする新たな装置の研究開発を行った。摩耗率の単位を投射粒子量当りの摩耗量（深さ）を得ることが出来、各種薄膜を使った試験で旧来試験装置と新しい試験装置の摩耗ランキングにより対応がみられることも確認した。新しい装置は一定容量のスラリーポットを採用することで、スラリー濃度や流量を精密に制御出来、評価結果の精度、再現性、信頼性が向上していることも検証され、使い勝手も良くなった。本研究での成果をポット式 MSE 試験装置として提案した。

第5章

薄膜の種類は幅広く存在しており、摩耗試験もそれに合わせて自由に対応出来る必要がある。そこでポット式 MSE 試験装置の成果を基本に幅広い試験が可能でかつ、使い勝手の良い新たな装置の研究開発を行った。開発の目標は微小領域の投射を可能にすること、長時間投射を可能にすること（摩耗抵抗の高い薄膜対応）、摩耗率計算の単純化とした。従来ノズルの断面積 $3\times 3\text{ mm}^2$ に代えて新しいノズルの断面積 $1\times 1\text{ mm}^2$ にし、スラリーは 2 つのポット（供給ポット、回

収ポット)を繰り返し使用できる構造としその検証を行った。精度、再現性、信頼性の確認が出来、摩耗ランキングも従来装置とよい対応が見られることも確認された。この結果、超硬質薄膜の代表である DLC 薄膜の摩耗試験も可能であることが判明した。本研究での成果を W ポット式 MSE 試験装置として提案した。

第6章

第2章から第5章の成果を異なる視点から考察し本試験法の応用性や今後の展開を探った。1 つは摩耗量の尺度が極めて小さいながらも連続摩耗が可能であることより摩耗除去量が大きく出来ることから、摩耗試験はもとより、ナノメートル加工への適用の可能性を提案した。1 つは薄膜の性質の差を敏感に摩耗率の差に表す特長を製膜プロセスの品質管理に適合の可能性を示唆、その場合は簡易な試験法で可能になることを提案した。1 つは装置の最終形である W ポット式 MSE 装置をベースに他の同様な試験法と比較できることをメリットとして、薄膜評価のみでなく単体材料のエロージョン摩耗試験として幅広く使えることを提案した。

以上、本研究で得られた成果は、材料のトライボロジー特性評価法に新たな評価軸を提案することが出来、従来評価法では困難な硬質薄膜の一つの評価法を確立した。加えてあらゆる材料の摩耗評価にも使える汎用性もあることで、工学的および工業的分野に広く貢献できる方法として提案するものである。

物質工学
専攻

物質加工学
講座

マイクロスラリージェットエロージョン (MSE) 試験法による
硬質薄膜の評価特性と装置開発に関する研究

発表論文

1 レフェリー制のある学術雑誌 (別刷のコピーを添付)

- (1) Y.Iwai, T.Honda, H.Yamada, T.Matsubara, M.Larsson, S.Hogmark
Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test
Wear, Vol.251, 861-867 (2001)
- (2) Y.Iwai, T.Miyajima, T.Honda, T.Matsubara, K.Kanda, S.Hogmark
Evaluation of Erosive Wear Resistance of TiN Coatings by A Slurry Jet Impact Test
Wear, Vol.261, 112-118 (2006)
- (3) Y.Iwai, M.Kitasho, E.Sentoku, T.Honda, T.Matsubara, K.Yanagi
Development of Three-dimensional Non-contact Surface Profilometer and Application to Evaluation of Impact Erosion of Metal Matrix Composites
Tribology Online, Vol.3, No.1, 19-24 (2008)
- (4) 松原亨, 平井雄一, 春日井直生, 岩井善郎
硬質薄膜の摩耗特性評価のためのマイクロスラリージェットエロージョン (MSE) 試験法とその装置の開発
日本機械学会論文集(C編) 第74巻, 第739号, 710-716 (2008)

2 その他

- (1) Y.Iwai, T.Itou, T.Honda, T.Matsubara, S.Hogmark
Micro slurry-jet erosion (MSE) tests of PVD TiN and TiN/TiCN coatings
The Third Asia International Conference on Tribology (ASIATRIB2006), Vol.2, 549-550 (2006)
- (2) T.Matsubara, Y.Iwai, S.Hogmark
Development of micro slurry-jet erosion test (MSE) for evaluation of hard thin coatings
The Third Asia International Conference on Tribology (ASIATRIB2006), Vol.2, 547-548 (2006)